

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Synthèse et caractérisation de complexes métalliques avec le ligand
2,2'-biimidazole et son dérivé 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole**

Par

Letitia M. Gruia

Département de Chimie

Faculté des Arts et de Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph. D)
en chimie

Juin 2008

©Letitia M. Gruia 2008



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Synthèse et caractérisation de complexes métalliques avec le ligand
2,2'-biimidazole et son dérivé 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole**

présentée par

Letitia M. Gruia

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Président rapporteur

Davit Zargarian

Directeur de recherche

André L. Beauchamp

Codirectrice

Fernande D. Rochon

Membre du jury

Garry Hanan

Examineur externe

Ian Butler

Professeur McGill University

Représentant du doyen de la FESP

Davit Zargarian

Résumé

Une vaste gamme de nouveaux complexes de zinc, cadmium et chrome a été synthétisée suite à la réaction de sels correspondants avec le ligand 2,2'-biimidazole (H_2biim). Dans la plupart des cas, un intermédiaire $[Ag(H_2biim)](NO_3)$ a été utilisé. Des complexes ayant une coordination tétraédrique (Zn) ou octaédrique (Cd et Cr) ont été isolés et caractérisés. Les deux groupements N–H libres fournissent au ligand H_2biim une capacité unique pour la formation des liens hydrogène et leurs interactions avec les anions ou avec d'autres accepteurs jouent un rôle déterminant dans le contrôle de l'empilement moléculaire.

La réaction du ligand H_2biim avec $Cd(BF_4)_2$ a permis d'isoler le complexe $[Cd(H_2biim)_3]_2(SiF_6)(BF_4)_2 \cdot 6EtOH$. Les ions $[Cd(H_2biim)_3]^{2+}$ et SiF_6^{2-} forment un réseau étendu à base de ponts hydrogène, dans lequel les ions BF_4^- et les molécules désordonnées de solvant occupent des larges cavités.

Le complexe tris-chélate $[Cr(H_2biim)_3](NO_3)_3$ a été obtenu par réaction de $CrCl_3 \cdot 3THF$ avec $[Ag(H_2biim)](NO_3)$ dans le méthanol. Dans les cristaux sans solvant, chaque ligand forme deux liaisons N–H \cdots O avec un ion nitrate, ce qui crée localement des motifs neutres $[Cr(H_2biim)_3](NO_3)_3$. Un solvate méthanolique a également été isolé, dans lequel les interactions intermoléculaires font intervenir une utilisation optimale des liaisons hydrogène possibles entre les cations $[Cr(H_2biim)_3]^{3+}$, les anions NO_3^- et le méthanol. Dans les deux cas, il n'y a pas d'organisation régulière des motifs complexes à grande échelle.

La déprotonation de $[Cr(H_2biim)_3](NO_3)_3$ avec $NaOCH_3$ a conduit au composé neutre $Cr(Hbiim)_3$. Son diagramme de poudre est semblable à celui de $Ru(Hbiim)_3$, ce qui laisse supposer qu'il est également constitué de feuillets hexagonaux mutuellement perpendiculaires qui s'emboîtent les uns dans les autres. La recristallisation par diffusion lente d'éther di-isopropylique dans une solution méthanolique a produit un matériau microporeux de composition $Cr(Hbiim)_3 \cdot 2,6C_6H_{14}O$, où des couches

hexagonales superposées engendrent des canaux infinis (diamètre approximatif 13 Å) occupés par des molécules de solvant désordonnées. Le solvate $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adopte une structure complètement différente, dans laquelle le benzène est encapsulé dans une cavité créée par cinq molécules de complexe.

Pour compléter cet étude, la réaction du ligand 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole (Me_2biim) avec $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ et $\text{Ag}(\text{I})$ a été effectuée. Les complexes synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie IR et par diffraction des rayons X. La réaction du perchlorate de zinc avec Me_2biim conduit au composé dinucléaire $[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_4$, qui renferme deux ligands Me_2biim monodentates et trois pontants définissant un environnement tétraédrique déformé autour du métal. Dans le composé neutre analogue $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ comportant seulement des ligands Me_2biim pontants, la coordination octaédrique déformée de chacun des atomes de Cd est complétée par deux ligands nitrato, l'un monodentate, l'autre bidentate. Deux composés ioniques trinucéaires de Cd ont aussi été obtenus. Ils renferment deux séries de trois ligands Me_2biim pontants reliant un atome de Cd central à deux atomes de Cd terminaux. Un ligand Me_2biim additionnel est chélaté à chacun de atomes terminaux. Le sixième site de coordination est occupé par des molécules d'eau dans le complexe symétrique $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$, alors que le ligand aqua est remplacé par le méthanol pour l'un des motifs terminaux dans le composé non-symétrique $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$. Dans les ligands chélatants, des angles dièdres de $\sim 38^\circ$ entre les cycles imidazoles diminuent la répulsion entre les groupements N-méthyles, mais la présence d'une liaison Cd-N beaucoup plus longue que l'autre indique qu'il reste beaucoup de tension dans le chélate. Dans les différents composés, les angles dièdres entre les cycles imidazole dans les ligands pontants sont de $60\text{-}80^\circ$ et des interactions inter-ligand intramoléculaires de type $\pi\text{-}\pi$ "stacking" contribuent à la stabilisation.

Le composé dinucléaire $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4$ contenant quatre ligands Me_2biim pontants a aussi été isolé. Quatre atomes donneur N définissent autour de chaque centre $\text{Cu}(\text{II})$ une géométrie pyramide à base carré déformée, la position axiale étant occupée par un ligand aqua. Les anions nitrates et les molécules d'eau non-coordinées forment un réseau de ponts hydrogène dans lequel les ligands aqua sont aussi impliqués.

Une structure particulière a été obtenue suite à la réaction du $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ avec le ligand Me_2biim . Le composé $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{biim})]\text{NO}_3$ contient une chaîne hélicoïdale formée par l'alternance des centres Ag ayant une coordination presque linéaire et des ligands Me_2biim en conformation *syn*.

Finalement, une étude du potentiel de Me_2biim pour le développement des espèces à ponts multiples avec d'autres métaux a été réalisée.

Mots clés : 2,2'-biimidazole, 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole, zinc, cadmium, argent, cuivre, chrome, dinucléaire, trinucéaire, diffraction des rayons X, structure cristallographique, spectroscopie infrarouge, liaisons hydrogène, architectures supramoléculaires, matériaux moléculaires poreux.

Summary

A large variety of new complexes of zinc, cadmium and chromium have been prepared from the reactions of the corresponding salts with the ligand 2,2'-biimidazole (H_2biim). In most of the cases, the compounds were obtained *via* the intermediate complex $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})](\text{NO}_3)$. Complexes with tetrahedral (Zn) or octahedral coordinations (Cd and Cr) were isolated and characterized. The two free N–H groups provide H_2biim a unique ability to form hydrogen bonds and their interactions with counter anions or other acceptors play a determining role in controlling the molecular architecture.

The reaction of H_2biim with $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ led to the formation of the tris-chelate compound $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]_2(\text{SiF}_6)(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{EtOH}$. The $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ and SiF_6^{2-} ions define an extended hydrogen-bonded network, in which the BF_4^- ions surrounded by disordered ethanol molecules occupy large cavities.

The tris-chelate $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ complex was obtained by reacting $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ with $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})](\text{NO}_3)$ in methanol. In the solvent-free material, each ligand forms two N–H \cdots O bonds to a nitrate ion and generates locally neutral $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ units. A methanol solvate was also obtained, in which intermolecular interactions involve optimal use of the hydrogen-bonding ability of the $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ cations, NO_3^- anions and methanol molecules. In both cases, there is no long-range regular organization of the different units. Deprotonation of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ with NaOCH_3 yielded the neutral compound $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$. Its powder X-ray diffraction pattern is similar to that of $\text{Ru}(\text{Hbiim})_3$, suggesting that it also consists of mutually perpendicular interlocked honeycomb sheets. Recrystallization by slow diffusion of diisopropyl ether into a methanol solution yielded a porous material of composition $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2.6\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, in which superposed honeycomb sheets create infinite channels (~ 13 Å diameter) filled with disordered solvent molecules. A totally

different structure was adopted by the solvate $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where the benzene molecules are encapsulated in a cavity created by five complexed molecules.

To complete this study, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Ag}(\text{I})$ complexes with 1,1'-dimethyl-2,2'-biimidazole (Me_2biim) were synthesized and characterized by IR spectroscopy and X-ray crystallographic methods.

The reaction of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ with Me_2biim produced the dinuclear compound $[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_4$, containing two monodentate and three bridging Me_2biim ligands bonded to Zn atoms in a distorted tetrahedral environment. A related neutral $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ complex containing only bridging Me_2biim ligands was also synthesized. The coordination around each Cd atom is a distorted octahedron containing one monodentate and one bidentate nitrate ligands. Two ionic trinuclear $\text{Cd}(\text{II})$ compounds were also obtained, which include two sets of three bridging Me_2biim ligands connecting a central Cd atom to two terminal Cd centers. An extra Me_2biim ligand is chelated to each terminal metal and the sixth coordination site is occupied by aqua ligands in the symmetric $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$ complex, whereas one aqua ligand is replaced by a methanol ligand in the non-symmetric $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$ compound. In the chelating ligands, dihedral angles of $\sim 38^\circ$ between the two imidazole rings reduce the repulsion between the N-methyl groups, but considerable strain remains, as evidenced from one of the Cd-N bond being much longer than the other. In the various compounds, dihedral angles of $60\text{--}80^\circ$ are found between the two imidazole rings in the bridging ligands. The intramolecular inter-ligand $\pi\text{-}\pi$ "stacking" contributes to stabilization of the structures.

A dinuclear complex $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4$ in which two $\text{Cu}(\text{II})$ centers are bridged by four Me_2biim ligands was also isolated. Each of these bridging ligands provides one N donor to each Cu center, generating the base of an approximate square pyramid, whose apical position is occupied by an aqua ligand. The nitrate ions and

uncoordinated water molecules form a network of hydrogen bonds, in which the aqua ligands are also involved.

An interesting structure was obtained from the reaction of $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ with Me_2biim . The compound $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{biim})]\text{NO}_3$ consists of helical chains formed by the alternation of nearly linear coordinated Ag atoms and bridging Me_2biim ligands in a *syn* conformation.

Finally, a study of the potential of the molecule Me_2biim for the development of future new materials containing multiple Me_2biim -bridged ligands with other metals was also realized.

Keywords: 2,2'-biimidazole, 1,1'-dimethyl-2,2'-biimidazole, zinc, cadmium, silver, copper, chromium, dinuclear, trinuclear, X-ray diffraction, crystal structure, IR spectroscopy, hydrogen bonding, supramolecular structure, porous molecular materials.

Table des matières

Résumé.....	iii
Summary.....	vi
Tables des matières.....	ix
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures.....	xv
Liste des schémas.....	xxii
Liste des abréviations.....	xxiii
Remerciements	xxv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Le biimidazole et ses dérivés.....	2
1.1.1 2,2'-Biimidazole	3
1.1.2 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole	7
1.2 Complexes du ligand 2,2'-biimidazole à faible nucléarité	8
1.3 Complexes polymères avec le ligand 2,2'-biimidazole.....	14
1.4 Complexes avec le ligand 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole	19
1.5 Le 2,2'-biimidazole en chimie supramoléculaire et ingénierie cristalline	21
1.6 Objectifs de recherche et organisation de la thèse.....	26
1.7 Références	28
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE	35
2.1 Réactifs et méthodes.....	35
2.2 Cristallographie sur monocristaux.....	36
2.3 Spectroscopie infrarouge et Raman.....	38
2.4 Spectrométrie de masse	39
2.5 Résonance magnétique nucléaire	40

2.6	Synthèse.....	40
2.6.1	Complexes du 2,2'-biimidazole	40
2.6.2	Complexes du 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole	43
2.7	Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre.....	45
2.8	Données cristallographiques et résolution des structures de monocristaux ...	46
2.8.1	Complexes du zinc et du cadmium avec le 2,2'-biimidazole	46
2.8.2	Complexes du chrome avec le 2,2'-biimidazole	52
2.8.3	Complexes du zinc et du cadmium avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole	57
2.8.4	Complexe de l'argent avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole	61
2.8.5	Complexe du cuivre avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole	63
2.9	Références	65
CHAPITRE 3 : COMPLEXES DE ZINC(II) ET DE CADMIUM(II) AVEC LE LIGAND 2,2'-BIIMIDAZOLE		67
3.1	Synthèse des composés.....	68
3.2	Spectroscopie infrarouge	70
3.3	Structures cristallines des composés de Zn(II).....	75
3.4	Structures cristallines des complexes bis-chélates de Cd(II)	82
3.5	Structure cristalline du complexe tris-chélate de Cd(II).....	90
3.6	Discussion.....	94
3.6.1	Réactivité	94
3.6.2	Géométrie de H_2biim coordonné	94
3.6.3	Coordination du centre métallique.....	95
3.6.4	Empilement cristallin et liaisons hydrogène	96
3.7	Références	99
CHAPITRE 4 : COMPLEXES DE CHROME(III) AVEC LE LIGAND 2,2'-BIIMIDAZOLE		101
4.1	Synthèse et caractérisation des complexes cationiques	102
4.2	Structures cristallines des composés 4-1 et 4-1a	106

4.3	Synthèse et caractérisation des complexes neutres	110
4.4	Structure cristalline de $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ (4-2) et des solvates 4-2a et 4-2b	111
4.5	Géométrie du ligand biimidazole coordonné	119
4.6	Discussion.....	120
4.7	Références	124
CHAPITRE 5 : COMPLEXES DE ZINC(II) ET DE CADMIUM(II) AVEC LE LIGAND 1,1'-DIMÉTHYL-2,2'-BIIMIDAZOLE.....		126
5.1	Synthèse des composés.....	127
5.2	Spectroscopie infrarouge.....	129
5.3	Structure cristalline du composé de Zn(II)	133
5.4	Structures cristallines des complexes de Cd(II)	137
5.5	Discussion.....	150
5.5.1	<i>Réactivités de H_2biim et de Me_2biim</i>	150
5.5.2	<i>Géométrie des ligands chélatés et pontés</i>	150
5.5.3	<i>Coordination du centre métallique</i>	153
5.6	Conclusion.....	154
5.7	Références	155
CHAPITRE 6 : COMPLEXES DU LIGAND 1,1'-DIMÉTHYL-2,2'-BIIMIDAZOLE AVEC L'ARGENT ET LE CUIVRE. PRÉVISIONS SUR LA FORMATION DES COMPLEXES À PONTS MULTIPLES AVEC D'AUTRES MÉTAUX.....		157
6.1	Introduction	157
6.2	Complexe d'argent	158
6.2.1	<i>Spectroscopie infrarouge</i>	158
6.2.2	<i>Cristallographie</i>	161
6.3	Complexe de cuivre.....	168
6.3.1	<i>Spectroscopie infrarouge</i>	168
6.3.2	<i>Cristallographie</i>	169

6.4	Potentiel de Me_2biim pour le développement d'espèces dinucléaires à ponts multiples	174
6.4.1	<i>Facteurs structuraux limitants</i>	175
6.4.2	<i>Simulations</i>	180
6.4.3	<i>Remarques finales</i>	192
6.5	Références	193
CHAPITRE 7 : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		195
7.1	Références	199
ANNEXES		xxvii
Annexe I	Données cristallographiques.....	xxviii
Annexe II	Simulation des structures pour des espèces $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_{3,4}\text{M}$	lxxxix
	<i>Références</i>	xcvi

Liste des tableaux

Tableau 2.1	Données cristallographiques pour les composés du zinc et du cadmium avec le H ₂ biim	48
Tableau 2.2	Données cristallographiques pour les complexes du chrome avec le 2,2'-biimidazole.....	53
Tableau 2.3	Données cristallographiques pour les complexes du zinc et du cadmium avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole	59
Tableau 2.4	Données cristallographiques pour le complexe de l'argent avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole	62
Tableau 2.5	Données cristallographiques pour le complexe du cuivre avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole.	64
Tableau 3.1	Fréquences infrarouges (cm ⁻¹) et attributions approximatives pour le biimidazole et les complexes de Cd et Zn	71
Tableau 3.2	Distances (Å) et angles (°) pour les complexes de zinc 3-1 et 3-2.....	77
Tableau 3.3	Distances (Å) et angles (°) pour les complexes de cadmium 3-3 à 3-6..	86
Tableau 4.1	Données en spectroscopie infrarouge (cm ⁻¹) et attributions approximatives des vibrations pour le biimidazole et ses complexes de Cr(III)	104
Tableau 4.2	Distances (Å), angles de liaison et angles de torsion (°) pour le composé [Cr(H ₂ biim) ₃](NO ₃) ₃ (4-1).....	107
Tableau 4.3	Distances (Å), angles de liaison et angles de torsion (°) pour le composé [Cr(H ₂ biim) ₃](NO ₃) ₃ ·CH ₃ OH (4-1a)	109
Tableau 4.4	Distances (Å), angles de liaison et angles de torsion (°) pour le composé Cr(Hbiim) ₃ ·C ₆ H ₆ ·2H ₂ O (4-2a).....	112
Tableau 4.5	Distances (Å), angles de liaison et angles de torsion (°) pour le composé Cr(Hbiim) ₃ 2,6(C ₆ H ₁₄ O) (4-2b).....	117

Tableau 5.1	Fréquences infrarouges (cm^{-1}) et attributions approximatives pour Me_2biim et ses complexes avec Cd(II) et Zn(II)	130
Tableau 5.2	Distances (\AA) et angles ($^\circ$) pour le complexe 5-1. Les valeurs moyennes sont présentées entre parenthèses carrées.....	135
Tableau 5.3	Distances (\AA) et angles ($^\circ$) pour le complexe 5-3.....	139
Tableau 5.4	Distances (\AA) et angles ($^\circ$) pour les complexes 5-4 et 5-5	145
Tableau 6.1	Fréquences infrarouges (cm^{-1}) et attributions approximatives pour Me_2biim et ses complexes $[(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$ (5-2), $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{biim})]\text{NO}_3$ (6-1) et $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4$ (6-2)	159
Tableau 6.2	Distances (\AA) et angles ($^\circ$) pour le complexe $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{biim})]\text{NO}_3$	163
Tableau 6.3	Liaisons hydrogène.....	166
Tableau 6.4	Distances (\AA) et angles ($^\circ$) pour le complexe $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$	171
Tableau 6.5	Liaisons hydrogène.....	172
Tableau 6.6	Composés $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_{3,4}\text{M}$ de structure connue	176
Tableau 6.7	Paramètres structuraux reliés à la coordination du métal à l'imidazole	177
Tableau 6.8	Paramètres structuraux caractéristiques au ligand Me_2biim	177
Tableau 6.9	Contacts inter-ligand courts et écarts par rapport à la somme des rayons de van der Waals (entre crochets)	179
Tableau 6.10	Domaines dans lesquels varient les paramètres ajustables au cours des calculs de simulation	181
Tableau 6.11	Seuils de déstabilisation pour les indicateurs structuraux	182

Liste des figures

Figure 1.1	Ligands 2,2'-biimidazole (H ₂ biim) et 2,2'-bipyridine (bpy).....	1
Figure 1.2	Structure du 2,2'-biimidazole à l'état solide	4
Figure 1.3	Formes protonées et déprotonées du 2,2'-biimidazole.....	4
Figure 1.4	Représentation schématique des principaux modes de coordination possibles pour le 2,2-biimidazole et ses mono et dianions.....	6
Figure 1.5	Ligand 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole (Me ₂ biim)	7
Figure 1.6	Représentation schématique des principaux modes de coordination pour le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole	8
Figure 1.7	Représentation schématique des complexes cationiques [Fe(H ₂ biim) ₃] ²⁺ (a) et [Fe(H ₂ biim) ₂ (CH ₃ OH) ₂] ²⁺ (b)	9
Figure 1.8	Représentation schématique du complexe cationique [VOCl(H ₂ biim) ₂] ⁺ ...	9
Figure 1.9	Représentation schématique du complexe cationique dinucléaire [Zn ₂ (μ-H ₂ biim)(H ₂ biim) ₄] ⁴⁺	10
Figure 1.10	Représentation schématique de l'espèce trinucléaire [Os(OPPh ₃) ₂ (μ-Hbiim) ₂ {RhCl(cod)} ₂] ⁺ (a) et de l'espèce trinucléaire [Os(OPPh ₃) ₂ (μ-biim) ₂ {Rh(cod)} ₂] ⁺ (b).....	11
Figure 1.11	Représentation schématique du complexe cationique trinucléaire [RuH(CO)(PPh ₃) ₂ (μ-biim)(AuPPh ₃) ₂] ⁺	11
Figure 1.12	Représentation schématique des complexes Au ₂ (μ-BiBzim)(PPh ₃) ₂ (a) et [Au ₃ (μ-BiBzim)(PPh ₃) ₃](ClO ₄) (b).....	12
Figure 1.13	Représentation schématique des complexes L ₂ Ru(μ-biim)Ag ₂ (μ-biim)RuL ₂ (a) et [{(bpy) ₂ Ru(μ-biim)} ₄ Cu ₂] ⁴⁺ (b)	14
Figure 1.14	Schéma de l'arrangement structural des complexes polymères de Fe ²⁺ ..	15
Figure 1.15	Structure de la chaîne hélicoïdale dans [Ag(H ₂ biim)(NO ₃)] _n	16
Figure 1.16	Structure polymère de CuCl ₂ (H ₂ biim) (83).....	17
Figure 1.17	Structure polymère de CdBr ₂ (H ₂ biim)	18

Figure 1.18	Structure polymère de $\text{CdBr}(\text{H}_2\text{biim})(\text{pyCO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (84).....	18
Figure 1.19	Structure polymère de $\text{Ag}(\mu\text{-H}_2\text{biim})(\text{nicotinate})$ (85).....	19
Figure 1.20	Représentation schématique du composé $\text{SnBr}_2\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{biim})$	20
Figure 1.21	Représentation schématique du complexe $[\{\text{ORECl}_2\}_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_2(\mu\text{-O})]$	20
Figure 1.22	Coordination et système des liaisons hydrogène intermoléculaires pour le ligand biimidazolate (Hbiim^-)	23
Figure 1.23	Types de systèmes multidimensionnels ayant une configuration contrôlée, où "n" représente le nombre de ligands Hbiim^- coordonnés à l'ion métallique.....	23
Figure 1.24	Les isomères Λ et Δ du complexe anionique $[\text{Ni}(\text{Hbiim})_3]^-$	24
Figure 1.25	Types de réseaux construits par liaisons hydrogène entre des unités anioniques $[\text{Ni}(\text{Hbiim})_3]^-$	25
Figure 3.1	Dessin ORTEP de la molécule $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ (3-1)	76
Figure 3.2	Chaînes de molécules $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ (3-1) orientées selon la direction b , qui définissent des couches parallèles au plan bc . Les lignes pointillés indiquent les liaisons hydrogène $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$	79
Figure 3.3	Dessin ORTEP du motif $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (3-2). L'atome de Zn occupe un centre d'inversion cristallographique.....	80
Figure 3.4	Chaînes d'ions $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$ et NO_3^- selon l'axe b du cristal 3-2. Les lignes pointillées correspondent aux liaisons hydrogène	81
Figure 3.5	Dessin ORTEP de la molécule $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ (3-3)	83
Figure 3.6	Dessin ORTEP du cation $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$ et des anions NO_3^- dans le cristal 3-4.....	83
Figure 3.7	Dessin ORTEP des cations $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ et des anions NO_3^- dans le cristal 3-5	84
Figure 3.8	Chaînes de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ selon l'axe a dans le cristal 3-3. Les lignes pointillées correspondent aux liaisons hydrogène	88

Figure 3.9	Couche parallèle au plan bc dans le composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (3-4). Les lignes pointillées correspondent aux liaisons hydrogène.....	89
Figure 3.10	Rubans selon l'axe c dans le complexe $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (3-5) Seulement les molécules centrées sur les atomes Cd1 et Cd2 sont représentées. Les lignes pointillées indiquent les liaisons hydrogène.....	90
Figure 3.11	Dessin ORTEP du cation $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ et des anions SiF_6^{2-} dans le cristal 3-6.....	91
Figure 3.12	Cations $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ situés alternativement au-dessus et au-dessous d'un plan (perpendiculaire à l'axe c) contenant l'anion SiF_6^{2-} dans le composé 3-6. Les lignes pointillées indiquent les liaisons hydrogène.....	93
Figure 4.1	Dessin ORTEP du cation $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ et des ions nitrates liés par liaisons hydrogène dans le complexe 4-1. Dans le schéma de numérotation, le deuxième chiffre correspond à la position dans le cycle.....	107
Figure 4.2	Maille élémentaire du complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ (4-1) selon l'axe c . Les ions $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ forment des colonnes le long de l'axe c (perpendiculaires au plan de la figure). Dans la plupart des cas, deux molécules consécutives le long de la colonne apparaissent dans la figure.....	108
Figure 4.3	Représentation dans la maille de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}$ (4-1a) selon l'axe b	108
Figure 4.4	Dessin ORTEP de la molécule $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ dans le composé 4-2a. Les protons N-H (liaisons pointillés) de chaque ligand sont statistiquement désordonnés sur deux positions.....	112
Figure 4.5	Agencement des molécules dans la maille du composé $\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4-2a). Les molécules de benzène et de complexe s'empilent en alternance le long de l'axe c (vertical dans la	

- figure). Les sphères sur l'axe *c* représentent les atomes d'oxygène des molécules d'eau (les hydrogènes ne sont pas représentés)..... 113
- Figure 4.6 Représentation de l'un des arrangements instantanés de liaisons hydrogène autour de l'axe *c* (axe cristallographique 3) pour le composé 4-2a. H1A et H1B sont désordonnés à cause de la présence de plusieurs autres arrangements instantanés créés par les opérations de symétrie du groupe d'espace 114
- Figure 4.7 Vue selon l'axe *c* de la cavité contenant la molécule de benzène dans $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4-2a). Cette cavité est créée par trois molécules de complexe reliées par l'axe 3 et coplanaires avec la molécule de benzène, ainsi qu'une molécule de complexe derrière et une autre molécule devant (non représentée)..... 115
- Figure 4.8 Représentation d'une couche de type "nids d'abeille" (parallèle au plan *ab*) observée pour le composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O})$ (4-2b). Dans la figure, l'axe *b* est horizontal. Les atomes d'hydrogène ont été omis 118
- Figure 4.9 Vue latérale de la maille du complexe 4-2b montrant les couches superposées qui interagissent seulement par des interactions de van der Waals. Les atomes d'hydrogène ont été omis 118
- Figure 4.10 Vue de la structure du composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O})$ (4-2b), où l'on aperçoit les canaux parallèles à l'axe *c*..... 119
- Figure 5.1 Dessin ORTEP du cation $[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})]^{4+}$ (5-1). Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté 133
- Figure 5.2 Diagramme de la maille élémentaire de $[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_4$. Une seule orientation est représentée pour chacun des quatre anions perchlorates indépendants..... 136

- Figure 5.3 Dessins ORTEP du composé $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (5-3). Les deux structures locales diffèrent par l'orientation des deux ligands nitrato N1 et N2 (côté droit)..... 138
- Figure 5.4 Diagramme simplifié de la molécule $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (5-3) sans les ligands nitrato, illustrant les orientations parallèles des cycles imidazole 141
- Figure 5.5 Couches de molécules $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (5-3) perpendiculaires à l'axe *b* (horizontale, dans le plan de la figure). Les couches à $y = 0$ et $\frac{1}{2}$ (gauche) contiennent seulement des molécules de type A (Cd1/Cd2), alors que celles qui se trouvent à $y = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ contiennent seulement des molécules de type B (Cd3/Cd4) 142
- Figure 5.6 Couches de molécules de type A dans la maille de $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (5-3). Une seule des formes désordonnées est représentée. La couche consiste en une grille de molécules bien séparées les unes des autres, alignées selon les axes *a* et *c*. Les molécules de type B forment des couches très semblables 142
- Figure 5.7 Dessin ORTEP du cation $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{biim})]^{6+}$ (5-4). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté..... 143
- Figure 5.8 Dessin ORTEP du cation $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Me}_2\text{biim})]^{6+}$ (5-5). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté..... 144
- Figure 5.9 Représentation simplifiée de la maille élémentaire de $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$ (5-5). Pour les ligands de Me_2biim , seuls les atomes N3–C2–C2'–N3' définissant le cycle chélate sont représentés..... 149
- Figure 6.1 Portion de l'hélice $[\text{Ag}^+\text{-Me}_2\text{biim}]_n$. Les lignes pointillées correspondent aux liens faibles $\text{Ag}i\text{-O}i1$ et $\text{Ag}i\text{-O}i3$ formés avec les ions

- nitrate. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Seule la composante majoritaire 'b' du nitrate désordonné est représentée..... 162
- Figure 6.2 Projection de la maille élémentaire de $\text{Ag}(\text{Me}_2\text{biim})\text{NO}_3$ selon l'axe a . L'axe c est horizontal dans le plan de la figure. Les canaux à $(y, z) = (0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, 0)$, contiennent les molécules d'eau O1, O2 et O3. Dans les canaux à $(y, z) = (0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, se trouvent des molécules de méthanol désordonnées sur deux positions et une molécule d'eau également désordonnée (occupation de 50% dans tous les cas)..... 165
- Figure 6.3 Motif de liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau et les ions nitrates dans les canaux à $(y, z) = (0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, 0)$. Les atomes dans la moitié non identifiée de la figure sont reliés aux autres par un centre d'inversion au milieu du motif (transformation: $-x, 2-y, 1-z$)..... 167
- Figure 6.4 Dessin ORTEP du cation $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$. Le complexe possède un axe cristallographique 2, horizontal dans le plan de la figure et perpendiculaire à la direction $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 169
- Figure 6.5 Vue simplifiée du cation $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{biim})_4]^{4+}$. Un axe 2 cristallographique est orienté verticalement dans le plan de la figure, tandis qu'un autre axe 2 approximatif est perpendiculaire à la figure..... 172
- Figure 6.6 Maille élémentaire du composé $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{biim})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en projection selon l'axe c . Les ions NO_3^- sont tous désordonnés selon deux orientations 173
- Figure 6.7 Définition de l'angle de torsion τ ($\text{N3}'\text{--C2}'\text{--C2--N3}$). À droite, vue en projection le long de la liaison $\text{C2--C2}'$ 174
- Figure 6.8 Définition de l'angle d'inclinaison ρ . Le ligand Me_2biim est représenté sur la tranche, les traits gras correspondent aux cycles imidazoles et le trait fin au lien $\text{C2--C2}'$ (perpendiculaire à l'axe Y)..... 181
- Figure 6.9 Carte τ - ρ pour un système $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{M}$ et une longueur de liaison M--N3 de 2,00 Å 183

Figure 6.10	Microstructures pour un motif $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$ dont la distance $M-M$ est de 2,1 Å (gauche) ou 3,9 Å (droite)	184
Figure 6.11	Structure de $\text{Cu}_2(\text{carboxylate})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce motif structural peut être adopté par plusieurs autres centres métalliques.....	185
Figure 6.12	Carte τ - ρ pour un système $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$ et une longueur de liaison $M-N3$ de 2,40 Å	186
Figure 6.13	Carte τ - ρ pour un système $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$ et une longueur de liaison $M-N3$ de 2,00 Å	188
Figure 6.14	Carte τ - ρ pour un système $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$ et une longueur de liaison $M-N3$ de 2,40 Å	189
Figure 6.15	Structures de $\text{Mo}_2(\text{NR}_2)_6$ et $[\text{W}_2\text{X}_9]^{3-}$, où il existe une liaison métal-métal	191
Figure 6.16	Structure d'un squelette $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$ dans lequel la distance $M-M$ est de 2,30 Å (gauche) et de 4,50 Å (droite)	192

Liste des schémas

Schéma 3. 1	Types de liaisons hydrogène formées avec un anion nitrate	97
Schéma 4. 1	Complémentarité du ligand monoanionique Hbiim ⁻ pour la formation des liaisons hydrogène	101
Schéma 5. 1	Représentation schématique des ligands H ₂ biim et Me ₂ biim (conformation <i>syn</i> représentée)	126
Schéma 5. 2	Les vecteurs orientés le long des paires d'électrons libres des donneurs N3 dans une molécule idéalisée non-déformée de H ₂ biim agissant comme un ligand chélatant bidentate	151
Schéma 6. 1	Représentation schématique de la chaîne hélicoïdale {[Ag(Me ₂ biim)]NO ₃ } _n	161
Schéma 6. 2	Représentation schématique du complexe cationique [Cu ₂ (Me ₂ biim) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁴⁺	168
Schéma 6. 3	Représentation schématique des angles autour du ligand Me ₂ biim coordonné	176
Schéma 6. 4	Représentation schématique de la déviation du lien métal-N par rapport au plan du cycle imidazole	176

Liste des abréviations

Å	Angstrom
Ac	anion acétate
acac	anion acetylacetonate
bpy	2,2'-bipyridine
°C	degré Celsius
cod	cyclooctadiène
DFT	discrete Fourier transform
DMSO	diméthylsulfoxyde
ép	épaulement sur un spectre IR
f	bande IR de faible intensité
F	bande IR de forte intensité
F _c	facteur de structure calculé
F _o	facteur de structure observé
h	heure
H ₂ biim	2,2'-biimidazole
Hz	cycle par seconde (hertz)
IR	infrarouge
L	ligand neutre
ℓ	bande IR large
m	bande IR d'intensité moyenne
M	métal
MB	magnéton de Bohr
Me	méthyle
Me ₂ biim	1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole
MHz	10 ⁶ Hz
mmole	10 ⁻³ mole
m/z	masse/charge

ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program
ppm	parties par million
py	pyridine
R	facteur d'accord $R = \Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o $
R	mode de vibration caractéristique au cycle
RMN	résonance magnétique nucléaire
TCNQ	tétracyanoquinodiméthane
tf	bande IR de très faible intensité
TF	bande IR de très forte intensité
THF	tétrahydrofuran
X	ligand anionique
δ	déplacement chimique en ppm
δ	vibration de déformation dans le plan
γ	vibration de déformation hors plan
ν	vibration d'élongation
λ	longueur d'onde

Remerciements

J'adresse mes sincères remerciements à mes co-directeurs de recherche, les professeurs André L. Beauchamp et Fernande D. Rochon. Je voudrais leur exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans leurs groupes de recherche et pour m'avoir supportée intellectuellement et financièrement tout au long de cette thèse. Leur expérience et leurs conseils judicieux ont apporté beaucoup au développement de ce travail.

J'aimerais également adresser mes sincères remerciements aux professeurs qui ont accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Francine Bélanger-Gariepy et au Dr. Michel Simard du Laboratoire de diffraction des rayons X. Grâce à leurs très grandes compétences, leur patience et leur disponibilité j'ai pu être initiée à la cristallographie et même arrivée à résoudre mes structures avec du désordre. Un gros merci va à Huguette Diné du service d'Analyse élémentaire et à tous les gens du Centre Régional de Spectrométrie de Masse de l'Université de Montréal.

Durant ces années, j'ai eu le plaisir de connaître de nombreux étudiants de l'aile A-6 et de travailler dans une atmosphère très agréable. Je voudrais leur témoigner ma sympathie pour leur camaraderie et la bonne ambiance qu'ils ont su maintenir.

En terminant, je remercie les membres de ma famille pour leurs encouragements, leur soutien et leur confiance. Sans eux, je n'aurais pas pu aller jusqu'au bout.

À mes parents

À DAL

Chapitre 1. Introduction

Les premiers chercheurs qui ont utilisé le 2,2'-biimidazole (H_2biim) pour la formation de complexes métalliques voyaient avant tout dans cette molécule, une variante de la 2,2'-bipyridine (bpy) (Figure 1.1). En effet, les deux ligands sont constitués de deux hétérocycles azotés aromatiques connectés par une liaison carbone-carbone et les atomes donneurs sont convenablement disposés pour conduire à des chélates en formant des cycles à cinq chaînons où les liaisons M–N ont des énergies comparables. Toutefois, H_2biim présente des caractéristiques qui le distinguent nettement de bpy. Tout d'abord, comme les cycles qui constituent la molécule comportent cinq plutôt que six atomes, les positions relatives des atomes donneurs diffèrent considérablement, ce qui introduit des différences marquées dans le cycle chélate formé et dans l'espace occupé par le ligand autour du centre métallique. D'autre part, la présence de groupements N–H libres sur H_2biim chélaté ouvre des possibilités intéressantes: ces groupements peuvent être déprotonés pour créer des complexes de charge différente, ils peuvent être substitués par d'autres atomes métalliques et éventuellement agir comme ligands pontants dans des espèces polynucléaires, ou ils peuvent simplement former des liaisons hydrogène qui modulent la structure et les propriétés des composés obtenus.

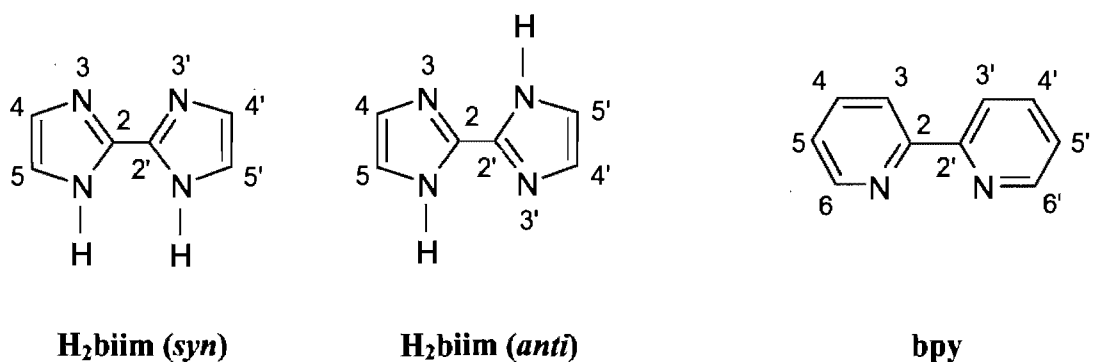


Figure 1.1. Ligands 2,2'-biimidazole (H_2biim) et 2,2'-bipyridine (bpy).

Lorsque nos travaux ont été entrepris, la littérature renfermait moins d'une vingtaine d'études sur la préparation et la caractérisation de complexes de H_2biim avec quelques centres métalliques (1-20). Ces travaux se répartissaient à peu près également entre l'exploration de ses propriétés de ligand chélatant et son utilisation comme agent pontant pour créer des composés bimétalliques. Afin de mieux comprendre le comportement de ce ligand, nous avons entrepris d'explorer sa réactivité avec différents cations M^{2+} et d'examiner en détail la structure de ces complexes, de manière à préciser non seulement ce qui se passe autour du métal, mais également le rôle des liaisons hydrogène dans l'organisation cristalline de ces composés. Une partie de cette thèse est consacrée à cette étude. Notre intérêt s'est également porté vers le ligand apparenté 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole (Me_2biim). Au début de nos travaux, le comportement de ce ligand était inconnu, sauf pour quelques études structurales restreintes (16, 21-23). Entre temps, les travaux de Fortin (24) dans notre groupe de recherche ont montré que ce ligand présentait un potentiel intéressant comme agent pontant pour développer des structures multinucléaires inédites. La deuxième partie de cette thèse porte sur les complexes de ce ligand avec quelques cations M^{2+} .

Les sections qui suivent décrivent les caractéristiques des ligands H_2biim et Me_2biim et font le point sur leur chimie de coordination.

1.1 Le biimidazole et ses dérivés

L'imidazole est un hétérocyclique aromatique qui peut être protoné ou déprotoné sans perdre son aromaticité et la connexion de deux telles unités dans le 2,2'-biimidazole conduit à une grande variété de formes ioniques et de modes de coordination à des centres métalliques. En dépit de cette grande polyvalence, le biimidazole et ses dérivés substitués simples n'ont pas encore fait l'objet d'applications à grande échelle. Des brevets signalent l'utilisation de dérivés du biimidazole pour la préparation des composés photopolymérisables (25, 26) et comme composés photochromiques actifs dans un dosimètre pour rayons solaires (27). Certains

biimidazoles substitués possèdent des propriétés antibactériennes et antiparasitaires (28), agissent comme inhibiteurs pour la dopamine β -hydroxylase dans le traitement de l'hypertension (29) ou présentent une activité cardiotonique (30).

Des travaux récents laissent toutefois entrevoir que cette molécule jouera sous peu un rôle important dans plusieurs applications. Par exemple, le biimidazole et ses formes cationiques ont été évalués comme partenaires de TCNQ (tétracyanoquinodiméthane) en vue du développement de matériaux impliquant des transferts concertés de protons et d'électrons (31, 32). Un dérivé dihydroxylé a été utilisé dans la production de copolymères présentant une bonne stabilité thermique (33). Des complexes métalliques du biimidazole ou de ses dérivés substitués peuvent jouer un rôle comme médiateurs de processus rédox en favorisant l'échange rapide d'électrons avec les électrodes ou avec les enzymes des senseurs électrochimiques utilisés pour la détection d'analytes (34, 35). Certains complexes monomères ont été utilisés comme briques pour la création de matériaux supramoléculaires à topologie prédéterminée (36, 37), tandis que d'autres ont été considérés comme agents anticancéreux potentiels (23, 38-40). Des complexes hétéropolymétalliques ont également manifesté des propriétés prometteuses en catalyse (41-44).

Le présent travail porte sur les ligands 2,2'-biimidazole (H_2biim) et 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole (Me_2biim).

1.1.1 2,2'-Biimidazole

En principe, la rotation autour du lien C2–C2' pourrait permettre aux deux cycles de H_2biim d'adopter n'importe quel angle dièdre. Les deux conformations les plus courantes sont les arrangements coplanaires *syn* et *anti* (Figure 1.1), probablement parce qu'ils permettent une communication par résonance entre les deux cycles. Des calculs théoriques *ab initio* et DFT indiquent que la conformation *anti* correspond au minimum global, que la conformation *syn* se situe à une énergie légèrement supérieure (9-15 kcal/mole) et que la barrière de rotation est très faible (45). La conformation *anti*

est observée à l'état solide et la formation de liaisons hydrogène entre les molécules conduit à des rubans monodimensionnels (Figure 1.2), entre lesquels il existe des interactions de type π - π "stacking" (46). Dans cet arrangement très stable, chaque molécule forme quatre liaisons hydrogène complémentaires avec ses deux voisines : deux liaisons comme donneur, deux comme accepteur.

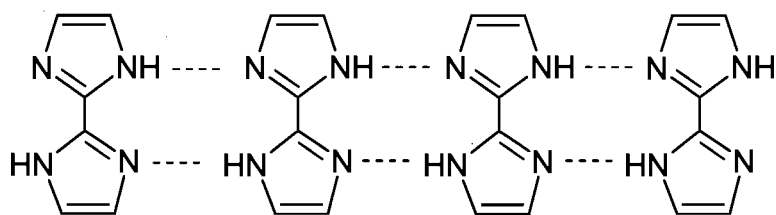


Figure 1.2. Structure du 2,2'-biimidazole à l'état solide.

La formation d'un tel système étendu de liaisons hydrogène explique que H_2biim soit pratiquement insoluble dans l'eau et la majorité des solvants organiques usuels. Cette insolubilité a une conséquence directe sur sa réactivité, puisqu'il faut faire appel à des conditions de réaction très vigoureuses et qu'il est souvent difficile de l'éliminer du produit réactionnel.

En raison de la présence de deux groupes N-H et de deux atomes d'azote accepteurs, H_2biim peut participer à plusieurs équilibres acide-base, tel qu'illustré à la figure 1.3, où sont indiquées les valeurs de pK_a (32).

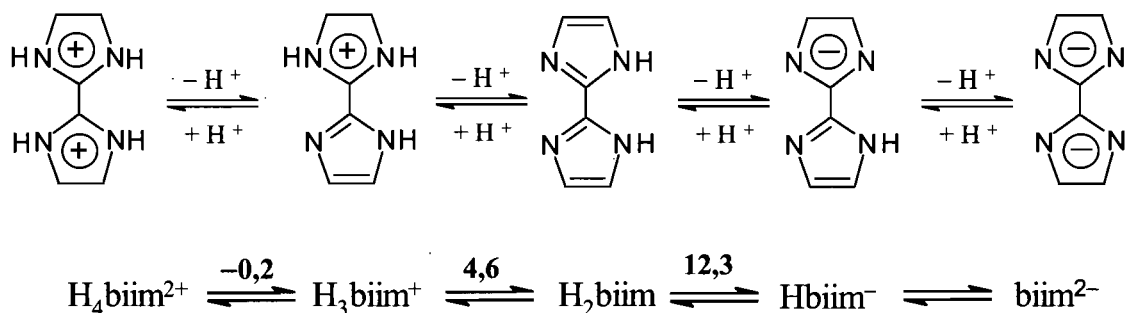


Figure 1.3. Formes protonées et déprotonées du 2,2'-biimidazole.

Quand l'espèce neutre H_2biim forme des complexes métalliques, elle adopte habituellement la conformation *syn* et agit comme un ligand chélatant bidentate dans des espèces mononucléaires (Figure 1.4, diagramme A). Plus rarement, ce ligand établit un pont entre deux atomes métalliques (Figure 1.4, diagramme B). Les groupes N–H libres peuvent alors participer à divers systèmes de liaisons hydrogène avec d'autres composantes de la structure, menant ainsi à une grande variété d'architectures cristallines étendues. Lorsque le ligand est mono ou dianionique, la perte de protons augmente le nombre de sites azotés qui peuvent participer à la formation de complexes, ce qui augmente le nombre de modes de coordination possibles. Les plus importants sont illustrés à la figure 1.4. Comme on pourra le constater dans les sections suivantes, on trouve dans la littérature des exemples pour la majorité de ces types structuraux.

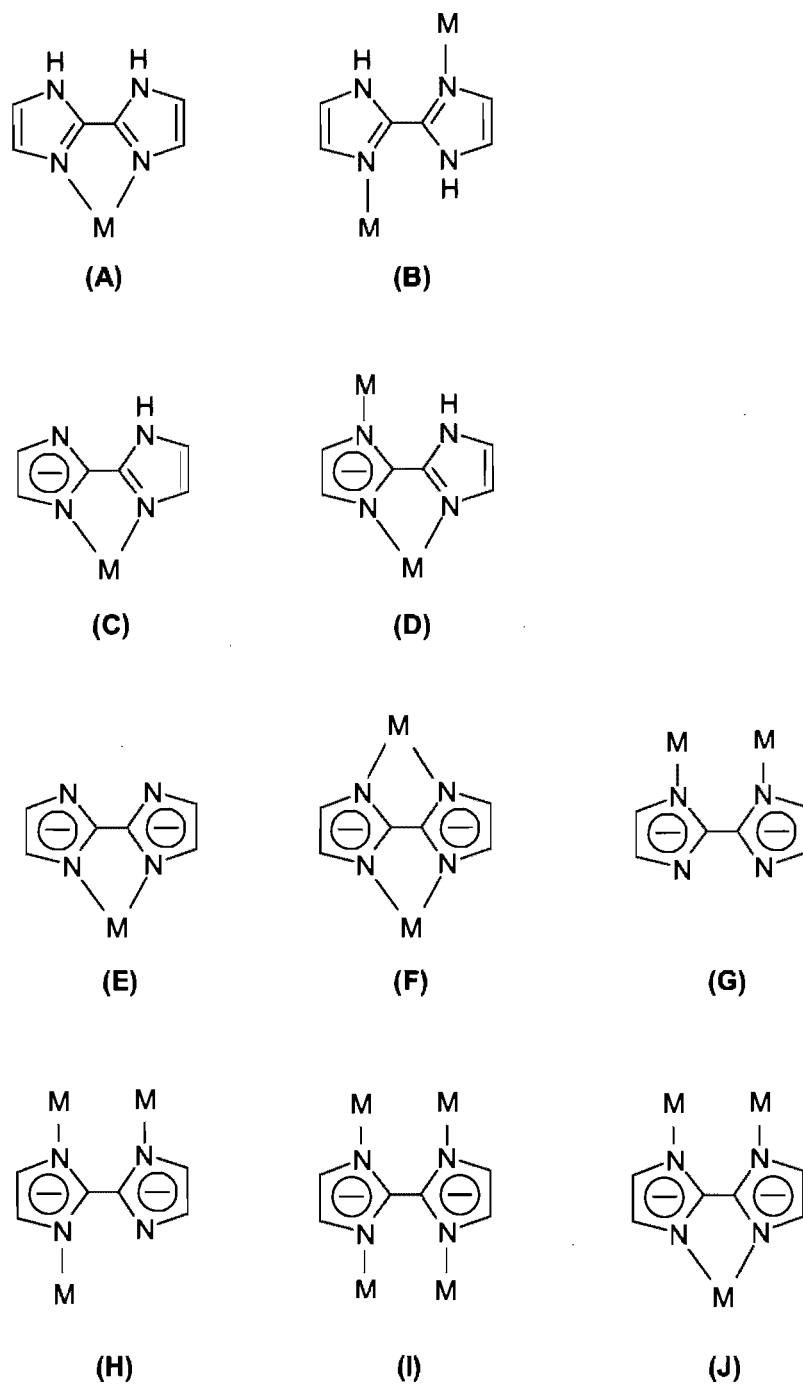


Figure 1.4. Représentation schématique des principaux modes de coordination possibles pour le 2,2'-biimidazole et ses mono et dianions.

1.1.2 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole

Dans Me₂biim (Figure 1.5), les hydrogènes N–H sont remplacés par des groupes méthyles. À l'état solide, la molécule libre est plane et existe sous la forme *anti* (47). La molécule ainsi privée de groupements donneurs est incapable de former un réseau étendu de liaisons hydrogène avec elle-même, ce qui la rend beaucoup plus soluble que H₂biim dans la plupart des solvants. Les réactions peuvent donc se faire dans des conditions plus douces que pour H₂biim et l'obtention de produits purs se trouve ainsi facilitée.

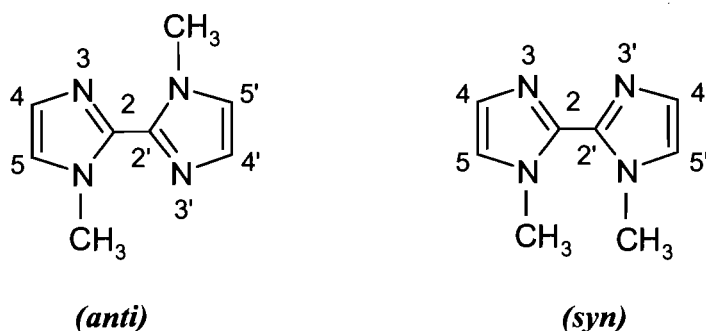


Figure 1.5. Ligand 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole (Me₂biim).

Les deux principaux modes de coordination de Me₂biim sont présentés à la figure 1.6. Comme ce ligand ne se retrouve pas sous des formes anioniques, le nombre de modes de coordination possibles est nettement moindre que pour H₂biim. À cause de l'encombrement stérique des groupements méthyles, les deux cycles imidazole de Me₂biim ont tendance à ne plus être coplanaires. Cette caractéristique réduit sa capacité à se coordonner comme agent chélatant, mais favorise un rôle de ligand pontant. On verra à la section 1.4 qu'il y a des exemples dans la littérature pour ces deux modes de coordination.

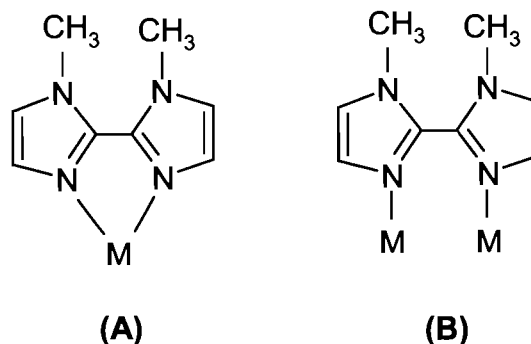


Figure 1.6. Représentation schématique des principaux modes de coordination pour le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole.

1.2 Complexes du ligand 2,2'-biimidazole à faible nucléarité

Dans les composés contenant H_2biim sous sa forme neutre, le ligand est habituellement bidentate chélatant. Des complexes octaédriques tris-chélates $[M(H_2biim)_3]^{2+}$, où $M = Cu, Ni, Fe$ et Co ont été préparés par Holmes *et al.* dès 1961 (48), mais c'est seulement trente ans plus tard que le groupe de Tuchagues a rapporté les premières études cristallographiques sur $[Fe(H_2biim)_3](CO_3)$ (8) (Figure 1.7a) et l'analogue contenant le bibenzimidazole (49). Certains autres sels de tris-chélates ont été rapportés plus récemment, notamment pour les cations M^{2+} ci-dessus (50-52), Ru^{2+} (18), Zn^{2+} (53) et Co^{3+} (54, 55). Des composés de structure semblable, dans lesquels le ligand est partiellement déprotoné ont été isolés pour Ru^{3+} (36), Co^{3+} (36, 55), Ni^{2+} (56) et Cr^{3+} (57). Dans certains cas, la résolution des produits racémiques a été effectuée pour obtenir les énantiomères Λ ou Δ . Dans cette catégorie, on peut inclure les complexes mixtes $[Ru(bpy)_2(H_2biim)]^{2+}$ (18, 58, 59), où la présence de H_2biim permet d'introduire des fonctionnalités dans le tris-chélate $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

Les complexes octaédriques contenant deux ligands H_2biim et des ligands monodentates adoptent le plus souvent la géométrie trans: les deux ligands H_2biim occupent le plan équatorial et les ligands axiaux sont souvent des molécules de solvant, comme dans $[Fe(H_2biim)_2(CH_3OH)_2](OAc)_2$ (8) (Figure 1.7b), ou des contre-ions. Nos

travaux décrits ci-après et des articles récents d'autres auteurs (3, 60-64) montrent que ce type de coordination est courant pour plusieurs centres métalliques, comme Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} . L'ion dioxo $[\text{OsO}_2(\text{H}_2\text{biim})_2]^{2+}$ adopte aussi cette géométrie (65). Fait intéressant, la bipyridine manifeste plutôt une préférence pour la géométrie cis, comme dans $[\text{Zn}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{ClO}_4)]$ (3), alors que pour H_2biim , $[\text{VOCl}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}$ (66) (Figure 1.8) est le seul complexe cis dont la structure ait été rapportée jusqu'ici.

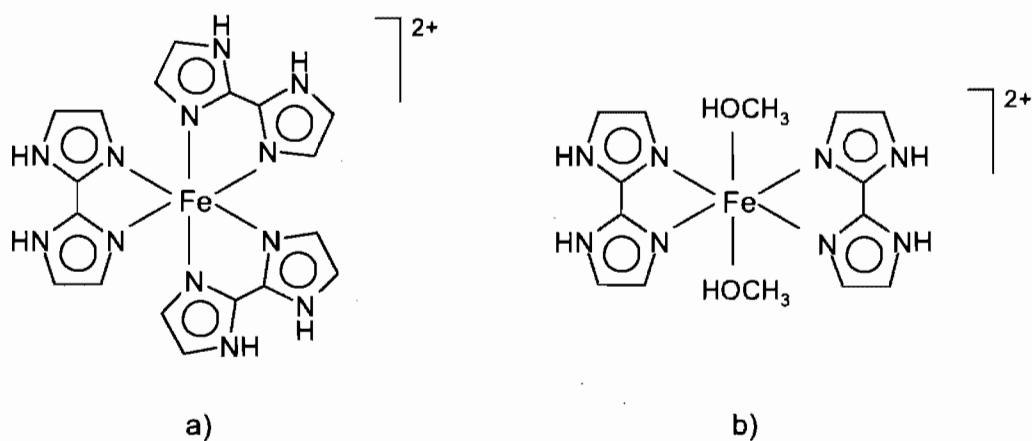


Figure 1.7. Représentation schématique des complexes cationiques $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ (a) et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$ (b).

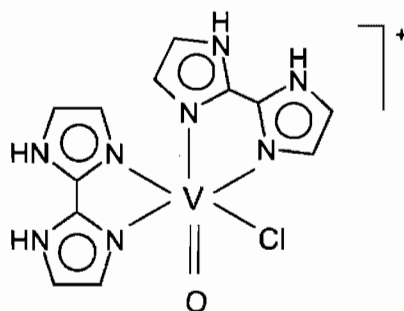


Figure 1.8. Représentation schématique du complexe cationique $[\text{V}^{\text{IV}}\text{OCl}(\text{H}_2\text{biim})_2]^+$.

La coordination octaédrique n'est pas la seule où l'on retrouve deux ligands H_2biim à peu près coplanaires. Le cuivre forme des complexes plan carré $[Cu(H_2biim)_2]^{2+}$ (67, 68), alors que dans l'espèce pentacoordonnée $[Cu(H_2biim)_2(H_2O)]^{2+}$, les ligands H_2biim occupent la base de la pyramide carrée (53, 69). Quelques composés pentacoordonnés de Zn^{2+} sont connus (9, 53, 68), dont le complexe dinucléaire $[Zn_2(\mu-H_2biim)(H_2biim)_4](ClO_4)_4$ (Figure 1.9) dans lequel l'un des ligands H_2biim est pontant, chaque cycle agissant comme entité monodentate envers un atome de zinc (mode de coordination B, Figure 1.4).

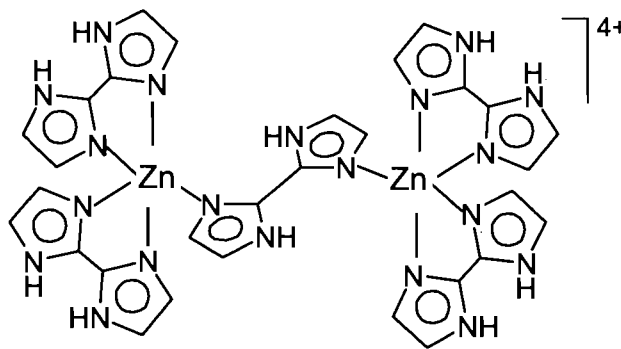


Figure 1.9. Représentation schématique du complexe cationique dinucléaire $[Zn^{II}_2(\mu-H_2biim)(H_2biim)_4]^{4+}$.

Une fois que H_2biim est coordonné, ses protons N-H deviennent plus acides (70) et peuvent être substitués plus aisément, donnant ainsi accès à des complexes hétéropolymétalliques. Par exemple, la substitution sur le complexe *trans*- $[Os(OPPh_3)_2(H_2biim)_2]^+$ (65) a conduit à l'espèce trinucéaire $[Os(OPPh_3)_2(\mu-Hbiim)_2\{RhCl(cod)\}_2]^+$ (Figure 1.10a) (43). Dans ce composé, le biimidazolate adopte le mode de coordination D (Figure 1.4) et le déplacement subséquent du proton restant sur l'imidazole permet d'obtenir une espèce $[Os(OPPh_3)_2(\mu-biim)_2\{Rh(cod)\}_2]^+$ (Figure 1.10b), où le métal terminal est chélaté et le biimidazole doublement déprotoné adopte le mode de coordination F. Un comportement semblable est observé quand les

fragments métalliques terminaux de Rh sont remplacés par un motif $[\text{Pt}(\text{L})]^+$ (où L = ligand "pincer" 2,6-diméthylaminobenzène déprotoné) (44). Ces modes de coordination sont aussi obtenus dans des complexes contenant un seul ligand H_2biim , comme $\text{OsH}_3(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-biim})\text{M}(\text{cod})$, (où M = Ir(I), Rh(I)) (13, 14) et $\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-biim})\text{Rh}(\text{cod})$ (11). Le mode de coordination J est observé dans $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-biim})(\text{AuPPh}_3)_2]^+$ (Figure 1.11) (11).

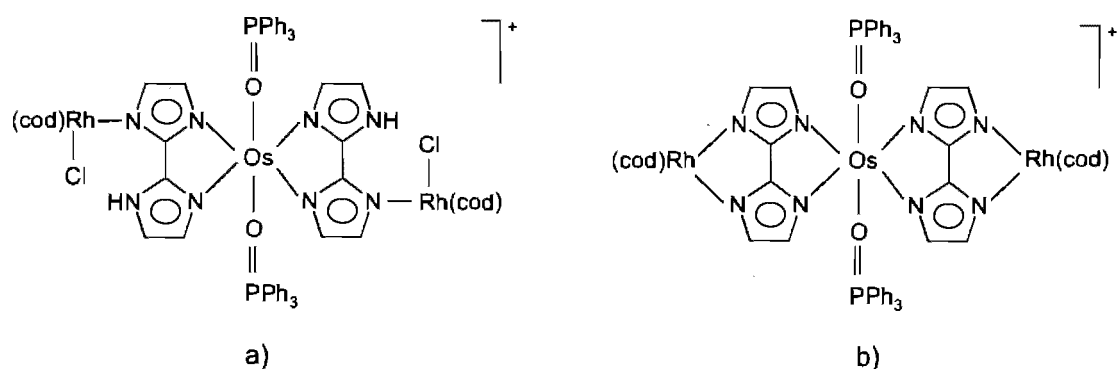


Figure 1.10. Représentation schématique de l'espèce trinucléaire $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{OPPh}_3)_2(\mu\text{-Hbiim})_2\{\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{cod})\}_2]^+$ (a) et de l'espèce trinucléaire $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{OPPh}_3)_2(\mu\text{-biim})_2\{\text{Rh}^{\text{I}}(\text{cod})\}_2]^+$ (b).

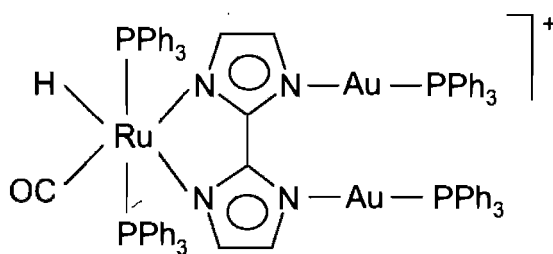


Figure 1.11. Représentation schématique du complexe cationique trinucléaire $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-biim})(\text{Au}^{\text{I}}\text{PPh}_3)_2]^+$.

Une série de composés dans lesquels des motifs $\text{M}^{\text{II}}(\text{acac})_2$ (où acac = acétylacétonate, et M = Co, Ni, Cu, Zn) seraient coordonnés à un dianion biimidazolate central a été décrite par Barquin *et al.* (71). Dans les composés $\text{K}_2[\text{M}_2(\text{acac})_4(\mu\text{-biim})]$,

le métal formerait un chélate avec le biimidazolate et conférerait à ce dernier le mode de coordination F. Dans les composés tétranucléaires $K_2[M_4(acac)_8(\mu-biim)]$, le métal serait lié à un seul azote et la coordination serait de type I. Toutefois, aucune de ces structures n'a été confirmée par diffraction des rayons X.

Les modes de coordination G, H, I et J ont été proposés pour une série de complexes contenant le ligand pontant bibenzimidazolate $BiBzim^{2-}$ (70). Les structures de ces composés n'ont pas été confirmées par une étude cristallographique. Le complexe dinucléaire $Au_2(\mu-BiBzim)(PPh_3)_2$ (Figure 1.12a), dans lequel le bibenzimidazolate adopte le mode de coordination G (Figure 1.4), est utilisé comme précurseur pour la synthèse des complexes trinucléaire (Figure 1.12b) et tétranucléaire de Au(I) ou hétéronucléaires de Au(I) et Pd(II).

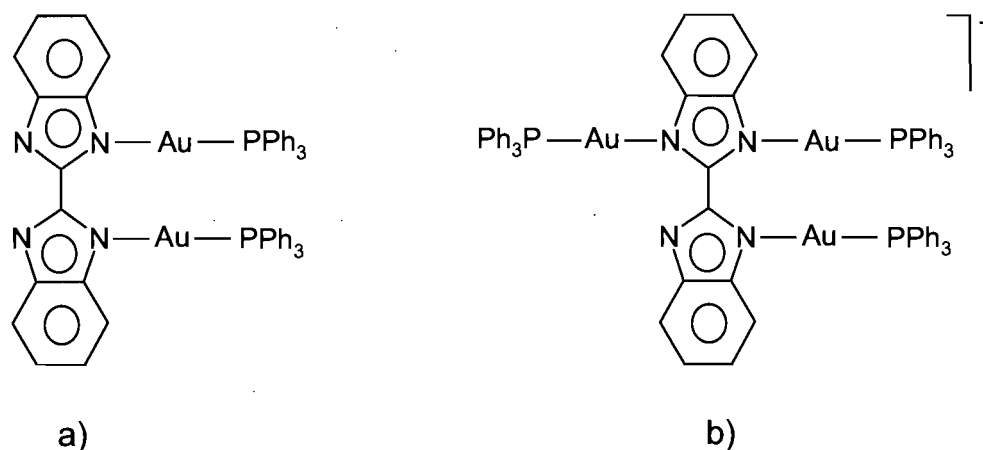


Figure 1.12. Représentation schématique des complexes $Au_2^I(\mu-BiBzim)(PPh_3)_2$ (a) et $[Au_3^I(\mu-BiBzim)(PPh_3)_3](ClO_4)$ (b).

Plusieurs autres articles décrivent des complexes de H_2biim de faible nucléarité, de stoechiométries et de géométries variables, avec le vanadium (72), le nickel (73, 74), le cuivre (2, 37, 75), le ruthénium (4, 76, 77), le rhodium (12), le palladium (38), le cadmium (15), le rhénium (24, 78), l'osmium (77), l'iridium (12), le platine (1, 39), le thorium (7), l'uranium (7) et l'étain (10, 16, 17).

Les travaux sur les complexes de H₂biim sont souvent orientés vers des applications particulières. Par exemple, plusieurs de ces complexes ont été étudiés en tant que systèmes modèles pour les sites actifs de protéines, comme dans le cas de Fe²⁺ (8, 49) ou de Zn²⁺ (9).

Les propriétés spectroscopiques et électrochimiques des composés polymétalliques Ru(II)-biimidazole ont été examinées pour étudier les processus de transfert électronique multiple des espèces à l'état excité, qui ont des applications dans l'utilisation de l'énergie solaire (18, 59, 79). Les propriétés rédox de complexes trinucéaires de ruthénium et d'osmium ont été aussi examinées (4). Dans ce cas, le dianion biimidazolate a une coordination de type F. Comba et ses collaborateurs (43, 44) ont synthétisé des trimères rhodium-osmium ou palladium-osmium similaires, composés qui présentent une importante activité catalytique pour l'hydrogénation des alcènes cycliques ou terminaux. Il a été démontré que le biimidazole peut promouvoir le transfert électronique entre des centres métalliques et aussi l'activité catalytique dans plusieurs complexes métalliques (11, 41, 43, 44). La distance métal-métal et le système π conjugué du ligand jouent un rôle important dans la communication entre les centres métalliques (59, 80).

Deux complexes tétranucéaires ayant le mode de coordination J (Figure 1.4) ont été isolés (77). Ce sont des composés hétérométalliques cycliques du type $[L_2M(\mu\text{-biim})Ag_2(\mu\text{-biim})ML_2]^{2+}$, où L = 2-phenylazopyridine et M = Ru(II) ou Os(II) (Figure 1.13a). Deux complexes similaires sont répertoriés dans la littérature, dans lesquels le cœur est occupé par Rh(I) ou Ir(I) et les fragments terminaux contiennent Ru(II), Rh(I) ou Ir(I) (19, 20). Un nouveau composé hexamétallique ayant une coordination de type J a aussi été isolé (58). Dans cette structure particulière, quatre centres octaédriques $[(bpy)_2Ru(biim)]$ entourent une unité bimétallique Cu₂ (Figure 1.13b).

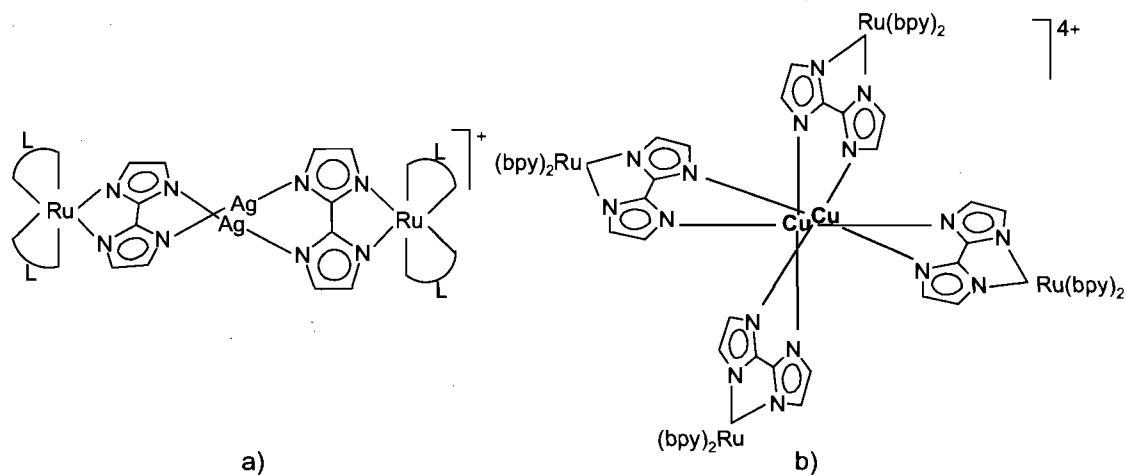


Figure 1.13. Représentation schématique des complexes $[\{L_2Ru^{II}(\mu\text{-biim})\}_2Ag^I_2]^{2+}$ (a) et $[\{(bpy)_2Ru^{II}(\mu\text{-biim})\}_4Cu^{II}_2]^{4+}$ (b).

Plusieurs de ces complexes de H_2biim ont été préparés en vue d'étudier leur potentiel pour la création de structures étendues organisées par la formation de liaisons hydrogène, dans un contexte d'ingénierie cristalline. Pendant que nos travaux étaient en cours, Tadokoro et ses collaborateurs (37) ont montré que selon la nature du contre-cation, les ions $[Ni(biimH)_3]^-$ adoptent des arrangements structuraux différents. Des études récentes ont rapporté des assemblages organisés uni-, bi- ou tridimensionnels, basés sur des complexes de H_2biim avec le chrome (57), le cuivre (68, 69), le cobalt (51, 55, 60, 61, 63, 81), le nickel (51, 63), le ruthénium (36), le cadmium (6) et l'argent (5). Cet aspect de la chimie de H_2biim sera repris à la section 1.5.

1.3 Complexes polymères avec le ligand 2,2'-biimidazole

La littérature ne renferme que quelques exemples de complexes dans lesquels le biimidazole relie des atomes métalliques en formant des liaisons de coordination fortes pour conduire à un enchaînement polymère.

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Hbiim})_2]_n$ est le premier complexe contenant le ligand biimidazole monoanionique pontant qui ait été rapporté (Figure 1.14a) (8). La sphère de coordination de chaque atome de fer comprend quatre liaisons formant deux cycles chélates et deux autres liaisons non chélates. Chaque ligand utilise ses trois donneurs azotés pour relier deux atomes de fer en adoptant le schéma de liaison D (Figure 1.4).

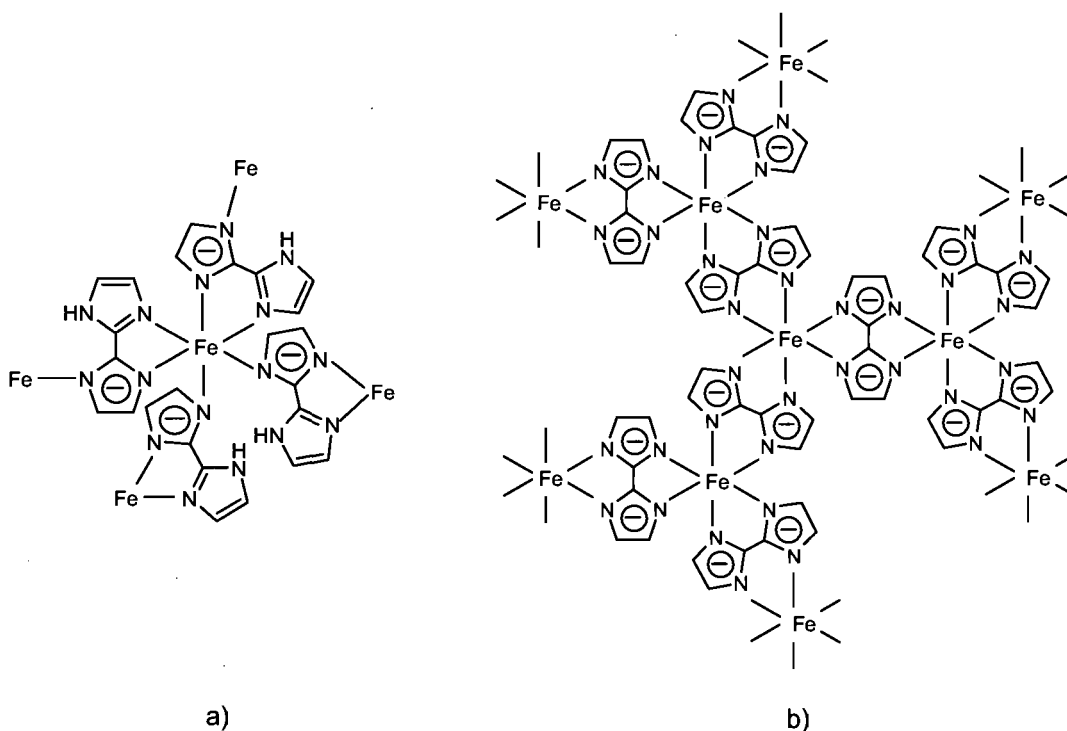


Figure 1.14. Schéma de l'arrangement structural des complexes polymères de Fe^{2+} .

La même publication décrit le composé $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{biim})\}_n$, premier exemple de matériau polymère contenant le biimidazole dianionique pontant. Les auteurs ont proposé la structure de la figure 1.14b, qui n'a toutefois pas été confirmée par une étude cristallographique. Le fer y est entouré de trois cycles chélates et chaque ligand joue un rôle pontant entre deux centres métalliques par l'intermédiaire de ses quatre atomes donneurs (type F, Figure 1.4).

Le composé $\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{biim})$ est un autre complexe où H_2biim assure la propagation d'une chaîne en formant des liaisons de coordination (5). La figure 1.15 montre l'hélice simple $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})]_n^{n+}$ qui représente la structure de ce polymère. Dans ce cas, la coordination de l'argent est linéaire et le ligand H_2biim pontant adopte une conformation *syn* avec un angle dièdre de 23° . Les cycles imidazole ne sont plus coplanaires, ce qui permet aux deux atomes d'argent coordonnés sur le même ligand de s'éloigner l'un de l'autre pour réduire au minimum les interactions Ag–Ag. Les anions nitrates s'intercalent entre les chaînes et forment des liaisons secondaires Ag–O faibles et des liaisons hydrogène.

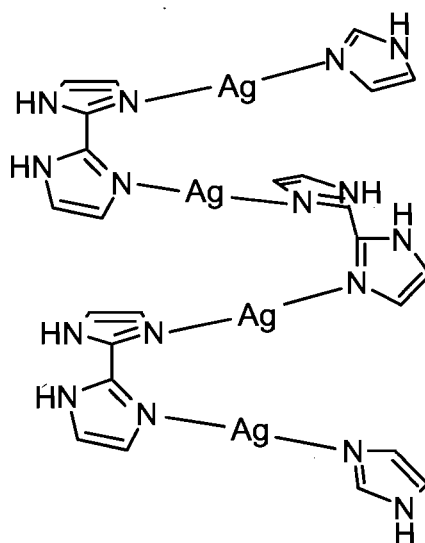


Figure 1.15. Structure de la chaîne hélicoïdale dans $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})(\text{NO}_3)]_n$.

Un enchaînement hélicoïdal a également été observé pour $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NC}-\text{N}-\text{CN})(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}$ (82), mais ce n'est pas H_2biim qui assure la propagation de la chaîne. Ce rôle est joué par des ligands anioniques dicyanamide $(\text{NC}-\text{N}-\text{CN})^-$, qui alternent avec des motifs plans $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{biim})_2]^{2+}$, dont les sites axiaux sont occupés par un azote terminal appartenant aux ligands précédent et suivant respectivement. Les anions chlorures se placent dans les poches de l'hélice.

Le complexe $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{biim})$ est constitué de molécules plan carré, qui s'enchaînent de manière que l'un des ligands Cl forme une liaison longue avec l'atome de cuivre de la molécule suivante, ce qui assure au métal une coordination globale CuN_2Cl_3 de géométrie pyramide carrée (83) (Figure 1.16). Des interactions π - π "stacking" sont observées entre les cycles imidazole des ligands H_2biim . Les chaînes adjacentes sont reliées par liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$.

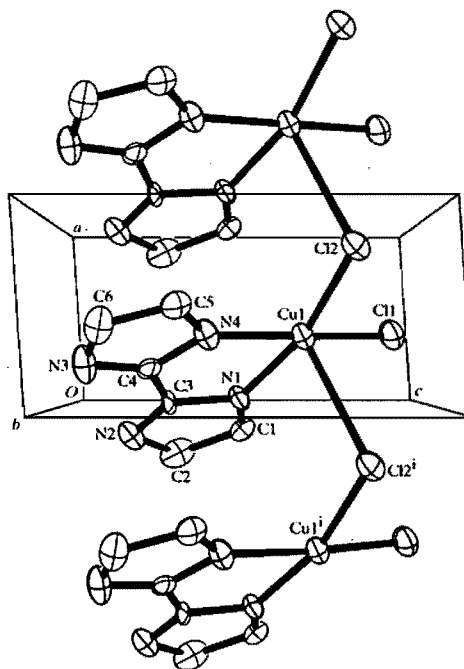


Figure 1.16. Structure polymère de $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{biim})$ (83).

Dans $\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{biim})$, l'enchaînement se fait également au moyen d'halogénures pontants. Le ligand H_2biim forme un chélate et les quatre autres sites de l'octaèdre sont occupés par des ligands bromo pontants. Les chaînes adjacentes sont reliées par des liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ (Figure 1.17) (6).

Très récemment, la structure du complexe $\text{CdBr}(\text{H}_2\text{biim})(\text{pyCO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ a été rapportée (Figure 1.18) (84). Dans ce cas, chaque atome de cadmium a une coordination octaédrique $\text{CdN}_3\text{O}_2\text{Br}$. Dans le plan équatorial se trouvent un ligand H_2biim chélaté, un

atome de Br et l'azote pyridine de l'ion isonicotinate (py-4-CO_2^-). Les positions axiales sont occupées par une molécule d'eau et l'oxygène carboxylate d'un isonicotinate lié par l'azote à un complexe voisin. Entre les cycles imidazole et la pyridine, des interactions π - π "stacking" importantes sont présentes. Les chaînes monodimensionnelles adjacentes sont reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogène.

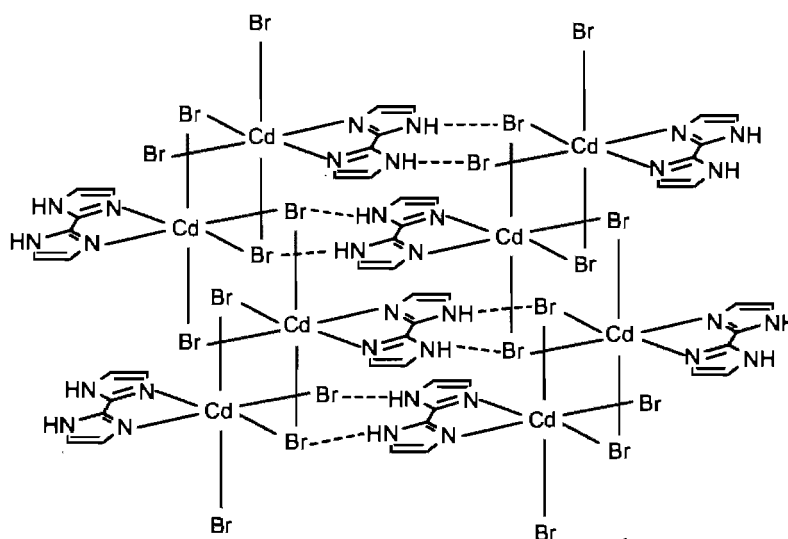


Figure 1.17. Structure polymère de $\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{biim})$.

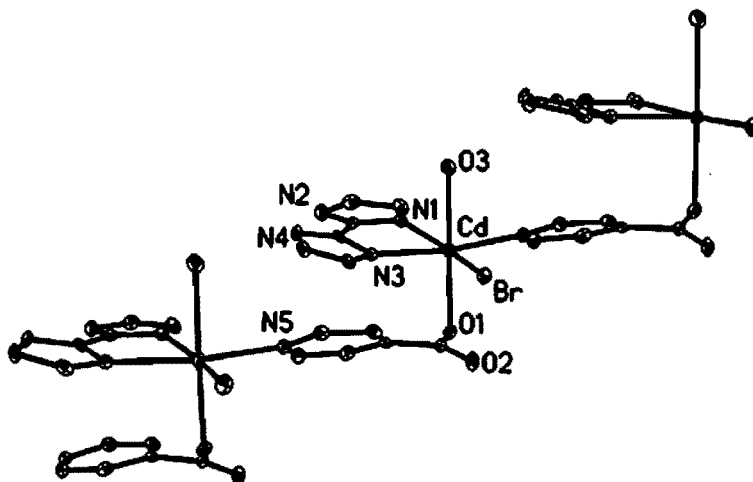


Figure 1.18. Structure polymère de $\text{CdBr}(\text{H}_2\text{biim})(\text{pyCO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (84).

Les mêmes auteurs (85) ont décrit les structures de plusieurs complexes contenant des motifs dinucléaires $[\text{Ag}_2(\mu\text{-H}_2\text{biim})_2]^{2+}$ ou des chaînes $[\text{Ag}(\mu\text{-H}_2\text{biim})]_n^{n+}$ (Figure 1.19), où les atomes d'argent forment deux liaisons Ag–N fortes, comme c'est souvent le cas dans la chimie de Ag^+ . Des anions oxalates ou nicotines (py-3-CO_2^-) formant des liaisons Ag–N ou Ag–O secondaires plus faibles, établissent des ponts entre deux atomes métalliques. Le même article décrit une variante intéressante de ces structures, contenant un motif hexanucléaire $[\text{Ag}_6(\mu\text{-H}_2\text{biim})_5(\text{H}_2\text{biim})_2]^{6+}$, dans lequel l'un des ligands H_2biim est chélatant et non pontant. La présence de contre-ions carboxylates et de ligands H_2biim au voisinage les uns des autres permet la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires et génère des structures bidimensionnelles étendues.

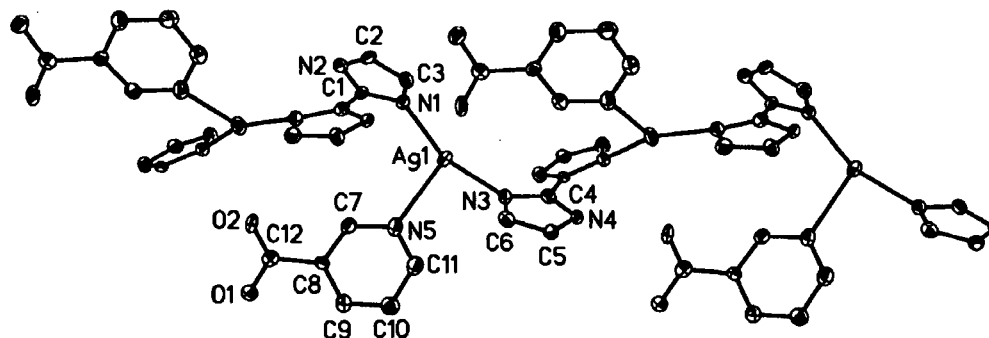


Figure 1.19. Structure polymère de $\text{Ag}(\mu\text{-H}_2\text{biim})(\text{nicotinate})$ (85).

1.4 Complexes avec le ligand 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole

Avant le présent travail, un nombre extrêmement restreint d'études avaient été effectuées sur des complexes comportant ce ligand. La réactivité avec U^{6+} et Th^{5+} avait été étudiée, mais sans fournir de données structurales précises (22). La préparation de composés d'addition de SnCl_4 et SnBr_4 avaient été décrite (16) et la structure de $\text{SnBr}_2\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{biim})$ avait montré que le ligand était bidentate chélatant (Figure 1.20) (86). La préparation de $\text{PtCl}_2(\text{Me}_2\text{biim})$ avait été décrite (23) et des études

cristallographiques sur $\text{PtI}_2(\text{Me}_2\text{biim})$ (21) et $\text{PtCl}_4(\text{Me}_2\text{biim})$ (39) avaient révélé le même mode de coordination. Par ailleurs, le ligand sous sa conformation *anti* jouait le rôle de pont dans $\{\text{PtBr}(\text{DMSO})\}_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})$ (38). Fortin avait rapporté un complexe dinucléaire $\{\text{OReCl}_2\}_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_2(\mu\text{-O})$ (Figure 1.21) (24), qui laissait entrevoir que Me_2biim présentait un potentiel intéressant pour la construction d'édifices polynucléaires inédits.

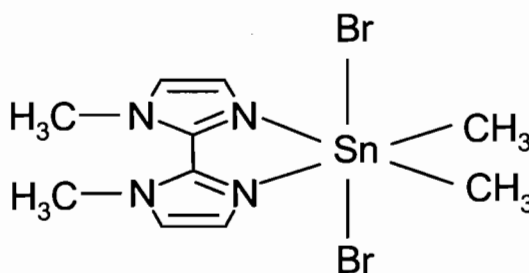


Figure 1.20. Représentation schématique du composé $\text{SnBr}_2\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{biim})$.

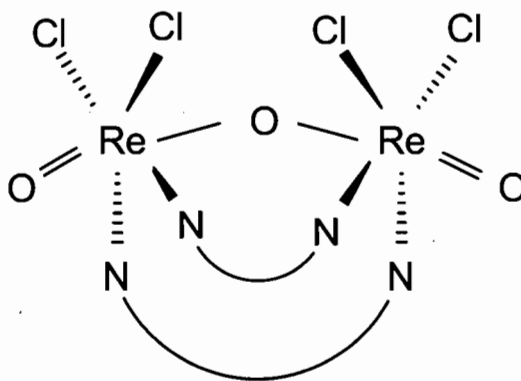


Figure 1.21. Représentation schématique du complexe $\{\text{OReCl}_2\}_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_2(\mu\text{-O})$.

Après que nos travaux sur les complexes de Me_2biim ont été terminés, quelques composés de Zn^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} ont été aussi rapportés (87-90). Ils seront discutés dans les chapitres suivants où nos propres résultats sont présentés.

1.5 Le 2,2'-biimidazole en chimie supramoléculaire et ingénierie cristalline

La chimie supramoléculaire étudie l'association intermoléculaire non-covalente de la matière. Dans la catégorie des interactions intermoléculaires sont incluses les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques faibles, les interactions π - π "stacking", les interactions de van der Waals et les interactions acide-base de Lewis.

La plupart des efforts dans ce domaine font appel à la liaison hydrogène pour induire et contrôler l'association supramoléculaire. Les interactions électrostatiques faibles (91) et la formation des complexes de transfert de charge (92) peuvent être utilisées pour remplacer les liaisons hydrogène conventionnelles. La présence de cycles aromatiques dans les molécules est une autre voie qui, par des interactions d'empilement π - π , conduit à des édifices supramoléculaires. Depuis quelques années, plusieurs chercheurs se sont orientés vers l'utilisation de l'interaction acide-base de Lewis comme force d'adhésion en chimie supramoléculaire (93, 94). Ce type d'interaction est sensiblement plus faible qu'une complexation métallique typique et permet une association réversible d'une façon similaire à la liaison hydrogène.

Les structures supramoléculaires infinies constituent le domaine de recherche de l'ingénierie cristalline. Les chimistes travaillent afin de développer un meilleur contrôle sur l'organisation de la matière à l'état solide et ainsi accéder à de nouveaux matériaux dont les caractéristiques répondent à des besoins précis. De cette manière, il est possible d'envisager l'obtention de matériaux dans lesquels la porosité (51, 95), le magnétisme (96) et d'autres propriétés physiques particulières (59, 96-100) sont contrôlés.

L'extrapolation des grands concepts de la biologie et de la biochimie, tels que les interactions "hôte-invité", la reconnaissance moléculaire et l'auto-organisation, à la chimie en général et à la photochimie, la catalyse, la photophysique et la chimie macromoléculaire en particulier, ouvre de nouvelles perspectives et permet d'approfondir la connaissance de ce domaine. La combinaison de systèmes organiques,

inorganiques et macromoléculaires devrait conduire à de nouvelles familles de matériaux capables de générer des technologies de pointe dans de nombreux domaines, comme la chimie, la pétrochimie, la pharmacie, l'électronique, l'optoélectronique et l'informatique.

La liaison hydrogène, en raison de sa force et sa directionnalité, occupe une place importante dans l'arsenal des interactions mises en jeu en ingénierie cristalline pour contrôler la structure des produits d'assemblage. Le choix de la forme et de la taille des molécules, et particulièrement la disposition des sites donneurs et accepteurs des liaisons hydrogène sont des facteurs prédominants dans l'agencement supramoléculaire.

L'utilisation des composantes monomères, appelées "briques", ayant une fonctionnalité soigneusement placée peut favoriser la production d'assemblages, où les unités individuelles se regroupent d'une manière prévisible. Cette stratégie a été utilisée dans la littérature pour produire une grande variété d'architectures (94, 101-103). En effet, le contrôle de l'agrégation dans les systèmes supramoléculaires se fait en utilisant des ligands qui peuvent, d'une part, faire des interactions covalentes de coordination avec le métal et, d'autre part, des interactions non-covalentes intermoléculaires du type liaison hydrogène (103-105).

Une cible organique particulièrement intéressante pour la construction de tels matériaux est le monoanion 2,2'-biimidazolate (Hbiim^-). Dans son mode de coordination le plus courant, ce ligand se coordonne aux centres métalliques de façon bidentate (Figure 1.22a) et peut former un système de liaisons hydrogène complémentaires en utilisant deux paires donneur-accepteur $\text{N-H}\cdots\text{N}$ (Figure 1.22b). Plusieurs architectures moléculaires inorganiques ont été obtenues à l'état solide *via* ces interactions. Tadokoro a rapporté cinq types de superstructures préprogrammées contenant le biimidazole monoanionique (Figure 1.23) (36).

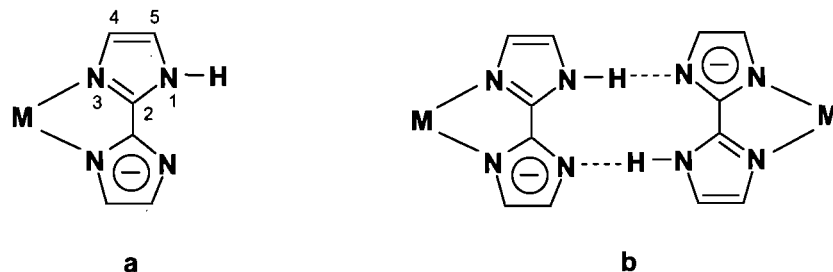


Figure 1.22. Coordination et système des liaisons hydrogène intermoléculaires pour le ligand biimidazolate (Hbiim^-).

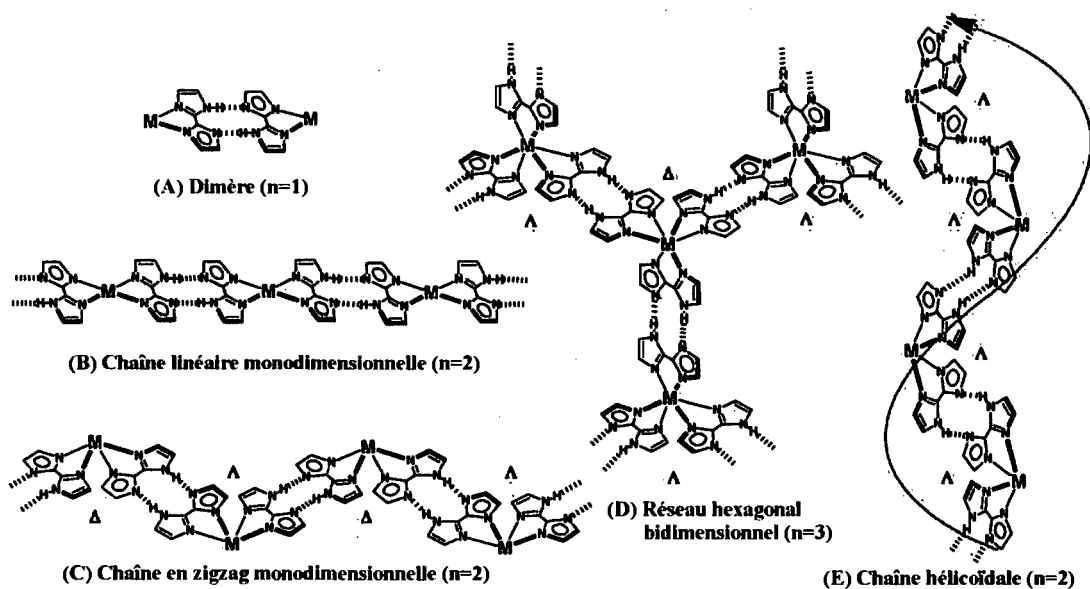


Figure 1.23. Types de systèmes multidimensionnels ayant une configuration contrôlée, où "n" représente le nombre de ligands Hbiim^- coordonnés à l'ion métallique (36).

Il existe dans la littérature des exemples pour chacun de ces systèmes. Le complexe neutre $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hbiim})(\text{N-salicylidène-N',N'-diméthyléthylènediamine})$ adopte une structure de type **A** (37). Le composé *trans*- $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Hbiim})_2(\text{tBu-py})_2$ est à la base d'une superstructure linéaire monodimensionnelle de type **B** (36). Les chaînes infinies

sont obtenues par des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les ligands Hbiim^- occupant les positions équatoriales de l'octaèdre autour du nickel. Le remplacement du ligand $^t\text{Bu-py}$ par bpy permet d'isoler un complexe $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Hbiim})_2(\text{bpy})$, qui possède une structure de type **C** (36). L'unité $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbiim})_3$ constitue la brique d'une grille hexagonale bidimensionnelle **D** (18). En fait, deux telles grilles bidimensionnelles s'entrecroisent à une inclinaison d'environ 70° pour former un réseau tridimensionnel. Les énantiomères $\Delta\text{-Co}^{\text{III}}(\text{Hbiim})_3$ ou $\Lambda\text{-Co}^{\text{III}}(\text{Hbiim})_3$ forment des chaînes hélicoïdales de type **E** (104). Une structure similaire a été rapportée par Öhrström (55). Des liaisons hydrogène se manifestent aussi entre des anions sulfates et les cations $\Delta\text{-}[\text{Cr}(\text{Hbiim})(\text{H}_2\text{biim})_2]^{2+}$ et conduisent à un réseau tridimensionnel triplement entrecroisé (57).

Le complexe $[\text{Ni}(\text{Hbiim})_3]^-$ (Figure 1.24) a été beaucoup utilisé dans les études d'ingénierie moléculaire et plusieurs architectures moléculaires ont été obtenues en l'utilisant comme brique de départ (56, 74).

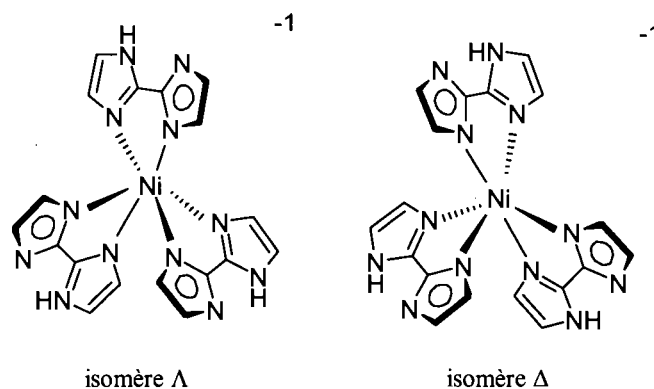


Figure 1.24. Les isomères Λ et Δ du complexe anionique $[\text{Ni}(\text{Hbiim})_3]^-$.

La présence de trois sites complémentaires de liaisons hydrogène influence la géométrie moléculaire. Si un des trois sites de liaison hydrogène est bloqué, les deux autres seront reliés par des liaisons $\text{N-H}\cdots\text{N}$ et conduiront à une structure monodimensionnelle en zigzag (Figure 1.25a). Dans ce cas, une alternance des

énantiomères Δ et Λ de l'unité anionique $[\text{Ni}(\text{Hbiim})_3]^-$ est observée. Si les trois sites complémentaires de liaison hydrogène sont activés, les chaînes en zigzag seront connectées et une structure hexagonale bidimensionnelle sera observée (Figure 1.25b) (56).

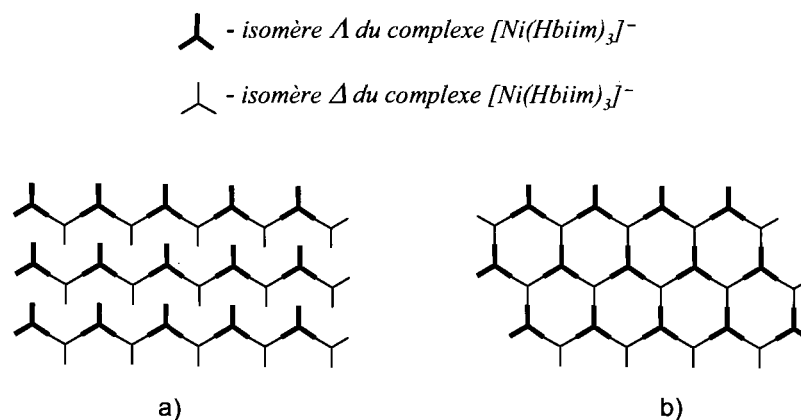


Figure 1.25. Types de réseaux construits par liaisons hydrogène entre des unités anioniques $[\text{Ni}(\text{Hbiim})_3]^-$.

Des nombreuses études faites sur les réseaux contenant l'unité $[\text{Ni}(\text{Hbiim})_3]^-$ démontrent que l'anion complexe peut rester isolé ou former des assemblages multidimensionnels étendus, selon le cation présent. Le rôle exact de ce dernier n'est pas bien compris et les recherches continuent dans cette direction.

L'utilisation des ions métalliques paramagnétiques dans ces systèmes pourrait conférer des propriétés magnétiques et optiques très intéressantes aux nouveaux matériaux (56, 74).

1.6 Objectifs de recherche et organisation de la thèse

Le **chapitre 1** de cette thèse consiste en une introduction bibliographique sur les différents types de coordination du ligand 2,2'-biimidazole et de son dérivé 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole, tout en soulignant certaines propriétés intéressantes des matériaux isolés. Ce chapitre comporte aussi une description des objectifs ainsi qu'une vue d'ensemble des travaux accomplis.

Le **chapitre 2** est plus particulièrement consacré à la préparation des nouveaux complexes et aux méthodes de caractérisations utilisées. La résolution des structures de monocristaux est aussi présentée.

Les travaux effectués dans le cadre du présent projet ont cherché à faire progresser les connaissances sur quelques questions relatives au comportement des ligands H₂biim et Me₂biim en chimie de coordination et chimie des matériaux (chapitres 3, 4, 5 et 6).

Lorsque nos travaux ont été entrepris, les détails sur le mode de coordination de H₂biim aux centres métalliques étaient relativement mal connus et on connaissait encore moins le rôle que jouent les groupes N-H sur l'organisation moléculaire à l'état solide. Pour étudier ces facteurs, nous avons choisi d'utiliser Zn²⁺ et Cd²⁺ comme centres métalliques de référence, parce qu'ils participent rarement à des réactions d'oxydo-réduction, que leurs réactions sont rapides et sous contrôle thermodynamique plutôt que cinétique, que la configuration d¹⁰ élimine les effets dus au champ des ligands et qu'ils manifestent une certaine souplesse quant à leur géométrie de coordination. Les composés obtenus par réaction de sels simples avec H₂biim et les structures de ces composés sont décrits dans le **chapitre 3** de cette thèse.

Dans un deuxième temps, comme les travaux de Tadokoro commençaient à paraître et qu'on entrevoyait déjà la très grande versatilité dans l'organisation cristalline des ions [Ni(Hbiim)₃]⁻ en fonction des autres composantes présentes, nos efforts se sont

portés vers la "brique" isostructurale neutre $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$. L'inertie cinétique du chrome confère au centre Cr^{3+} une durée de vie relativement longue et nous avons choisi d'étudier son potentiel pour le développement des nouvelles architectures supramoléculaires, tout en évitant la présence de contre-ion. Ces résultats sont décrits au **chapitre 4** de la thèse.

Le **chapitre 5** présente l'étude exploratoire de la formation de complexes de Me_2biim avec les deux centres métalliques de référence, à savoir Zn^{2+} et Cd^{2+} . Le comportement de ce ligand était à peu près inconnu lorsque le travail a été amorcé. On y décrit les motifs dinucléaires et trinucéaires inédits qui ont été obtenus et on discute de l'aptitude de ce ligand à développer des architectures polynucléaires avec d'autres éléments.

Le **chapitre 6** réunit quelques études structurales plus ponctuelles sur la complexation du Me_2biim avec les centres métalliques Ag^+ et Cu^{2+} . Les simulations effectuées avec le logiciel présenté à l'annexe II permettent d'évaluer l'aptitude du ligand Me_2biim à créer des espèces dinucléaires présentant un squelette $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_{3,4}\text{M}$. Différentes caractéristiques structurales ajustables de ces systèmes ont été explorées, afin de déterminer comment la taille et la géométrie de coordination des centres métalliques peuvent influencer la formation de ces complexes.

Le **chapitre 7** fait la synthèse de l'ensemble des résultats et présente quelques perspectives susceptibles de contribuer à l'avancement du domaine.

Références

1. R. Uson, J. Gimeno, L. A. Oro, M. A. Aznar et J. A. Cabeza. *Polyhedron* **2**, 163 (1983).
2. S. J. Liu et C. C. Su. *Polyhedron* **15**, 1141 (1996).
3. B. H. Ye, F. Xue, G. Q. Xue, L. N. Ji et T. C. W. Mak. *Polyhedron* **18**, 1785 (1999).
4. P. Majumdar, S. Goswami et S.-M. Peng. *Polyhedron* **18**, 2543 (1999).
5. C. A. Hester, R. G. Baughman et H. L. Collier. *Polyhedron* **16**, 2893 (1997).
6. C. A. Hester, H. L. Collier et R. G. Baughman. *Polyhedron* **15**, 4255 (1996).
7. R. R. Mohanty, K. C. Rout, S. Jena et K. C. Dash. *Polyhedron* **13**, 559 (1994).
8. M. A. Martinez Lorente, F. Dahan, Y. Sanakis, V. Petrouleas, A. Bousseksou et J.-P. Tuchagues. *Inorg. Chem.* **34**, 5346 (1995).
9. C. Kirchner et B. Krebs. *Inorg. Chem.* **26**, 3569 (1987).
10. P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, B. Schiemenz, L. Zsolnai, M. Buchner et A. Driess. *Eur. J. Inorg. Chem.* 703 (1998).
11. M. P. Garcia, A. M. Lopez, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz et L. A. Oro. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3465 (1990).
12. M. P. Garcia, M. V. Jimenez, T. Luengo et L. A. Oro. *J. Organomet. Chem.* **510**, 189 (1996).
13. M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, A. M. Lopez, E. Onate, L. A. Oro, N. Ruiz, E. Sola et J. I. Tolosa. *Inorg. Chem.* **35**, 7811 (1996).
14. M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, L. A. Oro, E. Onate et N. Ruiz. *Inorg. Chem.* **33**, 787 (1994).
15. C. Hester, R. G. Baughman et H. Collier. *J. Chem. Cryst.* **26**, 695 (1996).

16. P. A. Boo, M. D. Couce, E. Freijanes, J. S. Casas, A. S. Gonzalez, J. Sordo et U. Russo. *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **26**, 93 (1996).
17. A. S. Gonzalez, C. J. S., J. Sordo, U. Russo, M. I. Lareo et B. J. Regueiro. *J. Inorg. Biochem.* **39**, 227 (1990).
18. P. Rillema, R. Sahai, P. Matthews, A. K. Edwards et R. J. Shaver. *Inorg. Chem.* **29**, 167 (1990).
19. S. W. Kaiser, R. B. Saillant, W. M. Butler et P. G. Rasmussen. *Inorg. Chem.* **15**, 2688 (1976).
20. D. Carmona, J. Ferrer, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, F. Viguri et J. Reyes. *Organometallics* **14**, 2066 (1995).
21. J. S. Casas, A. Castineiras, Y. Parajo, J. Sordo et J. M. Varela. *Acta Crystallogr.* **C54**, 1777 (1998).
22. R. R. Mohanty, K. C. Rout, S. Jena et K. C. Dash. *Polyhedron* **13**, 2945 (1994).
23. M. J. Bloemink, H. Engelking, S. Karentzopoulos, B. Krebs et J. Reedijk. *Inorg. Chem.* **35**, 619 (1996).
24. S. Fortin et A. L. Beauchamp. *Inorg. Chem.* **39**, 4886 (2000).
25. T. Omote et S. Hayashi. Japanese Patent Office, JP5113668 (1993).
26. Y. Yamashita, T. Nakamura et Y. Ootsuki. Japanese Patent Office, JP5097941 (1993).
27. O. Faran, E. Natan et D. Lastochkin. World Intellectual Property Organisation, WO9914573 (1999).
28. P. Melloni, W. Logemann et I. De Carneri. *Ger. Offen.* **2**, 825 (1972).
29. D. P. Matthews, J. R. McCarthy et J. P. Whitten. European Patent Office, EP0301456 (1989).

30. D. P. Matthews, J. R. McCarthy, J. P. Whitten, P. R. Kastner, C. L. Barney, F. N. Marshall, M. A. Ertel, T. Burkhard, P. J. Shea et T. Kariya. *J. Med. Chem.* **33**, 317 (1990).
31. T. Akutagawa et G. Saito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 1753 (1995).
32. T. Akutagawa, G. Saito, M. Kusunoki et K. Sakaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 2487 (1996).
33. W. Chi et H. L. Collier. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A25**, 1543 (1988).
34. F. Mao, N. Mano et A. Heller. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4951 (2003).
35. F. Mao et A. Heller. World Intellectual Property Organisation, WO0136430 (2001); F. Mao et A. Heller. World Intellectual Property Organisation, WO0136660 (2001).
36. M. Tadokoro, H. Kanno, T. Kitajima, H. Shimada-Umemoto, N. Nakanishi, K. Isobe et K. Nakasuji. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **99**, 4950 (2002).
37. M. Tadokoro et K. Nakasuji. *Coord. Chem. Rev.* **198**, 205 (2000).
38. J. S. Casas, A. Castineiras, Y. Parajo, M. L. Perez-Paralle, A. Sanchez, A. Sanchez-Gonzalez et J. Sordo. *Polyhedron* **22**, 1113 (2003).
39. J. S. Casas, A. Castiñeiras, Y. Parajó, A. Sánchez, A. Sánchez-González et J. Sordo. *Polyhedron* **24**, 1196 (2005).
40. G. Mestroni, E. Alessio, G. Sava, E. Iengo, S. Zorzet et A. Bergamo. World Intellectual Property Organisation, WO0063218 (2000).
41. M. A. Esteruelas, M. P. Garcia, A. M. Lopez et L. A. Oro. *Organometallics* **10**, 127 (1991).
42. M. A. Esteruelas, M. P. Garcia, A. M. Lopez et L. A. Oro. *Organometallics* **11**, 702 (1992).
43. P. Comba, A. Mayboroda et H. Pritzkow. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3042 (2003).

44. A. Mayboroda, P. Comba, H. Pritzkow, G. Rheinwald, H. Lang et G. van Koten. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1703 (2003).
45. S. G. Cho, Y. G. Cheun et B. S. Park. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2967 (1997).
46. D. T. Cromer, R. R. Ryan et C. B. Storm. *Acta Crystallogr.* **C43**, 1435 (1987).
47. B. Therrien et A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **C55**, IUC9900054 (1999).
48. F. Holmes, K. M. Jones et E. G. Torrible. *J. Chem. Soc.* 4790 (1961).
49. D. Boinnard, P. Cassoux, V. Petrouleas, J.-M. Savariault et J.-P. Tuchagues. *Inorg. Chem.* **29**, 4114 (1990).
50. A. S. Abushmaleh et H. A. Goodwin. *Aust. J. Chem.* **32**, 513 (1979).
51. B. B. Ding, Y. Q. Weng, Z. W. Mao, C. K. Lam, X. M. Chen et B. H. Ye. *Inorg. Chem.* **44**, 8836 (2005).
52. L. N. Yang, J. Li et F. X. Zhang. *Acta Crystallogr.* **E61**, m2169 (2005).
53. R.-L. Sang et L. Xu. *Polyhedron* **25**, 2167 (2006).
54. K. Watanabe, M. Ogunu, M. Tadokoro, Y. Oohata et R. Nakamura. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 8427 (2006).
55. L. Öhrström, K. Larsson, S. Borg et S. T. Norberg. *Chem. - Eur. J.* **7**, 4805 (2001).
56. M. Tadokoro, K. Isobe, H. Uekusa, Y. Ohashi, J. Toyoda, K. Tashiro et K. Nakasuji. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 95 (1999).
57. K. Larsson et L. Öhrström. *CrystEngComm* **5**, 222 (2003).
58. K. K. Kamar, L. R. Falvello, P. E. Fanwick, F. Kim et S. Goswami. *Dalton Trans.* 1827 (2004).
59. S. Derossi, H. Adams et M. D. Ward. *Dalton Transaction* 33 (2007).

60. B. H. Ye, B. B. Ding, Y. Q. Weng et X. M. Chen. *Inorg. Chem.* **43**, 6866 (2004).
61. B. H. Ye, B. B. Ding, Y. Q. Weng et X. M. Chen. *Cryst. Growth Des.* **5**, 801 (2005).
62. A. K. Ghosh, A. D. Jana , D. Ghoshal, G. Mostafa et N. R. Chaudhuri. *Cryst. Growth Des.* **6**, 701 (2006).
63. R. Atencio, M. Chacon, T. Gonzalez, A. Briceno, G. Agrifoglio et A. Sierraalta. *Dalton Trans.* 505 (2004).
64. B. B. Ding, Y. Q. Weng, Y. Cui, X. M. Chen et B. H. Ye. *Supramol. Chem.* **17**, 475 (2005).
65. A. Maiboroda, G. Rheinwald et H. Lang. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2263 (2001).
66. J. Cancela, M. J. Gonzalez Garmendia et M. Quiros. *Inorg. Chim. Acta* **313**, 156 (2001).
67. M. A. Haj, M. Quiros et J. M. Salas. *J. Chem. Crystallogr.* **34**, 549 (2004).
68. R. Atencio, K. Ramírez, J. A. Reyes, T. González et P. Silva. *Inorg. Chim. Acta* **358**, 520 (2005).
69. R. Sang et L. Xu. *Acta Crystallogr.* **E61**, m793 (2005).
70. S. Fortin, P.-L. Fabre, M. Dartiguenave et A. L. Beauchamp. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3520 (2001).
71. M. Barquin, M. J. Gonzalez Garmendia et V. Bellido. *Transition Met. Chem.* **28**, 356 (2003).
72. R. L. Sang, M. L. Zhuk et P. Yang. *Acta Crystallogr.* **E58**, m172 (2002).
73. H. Mori et E. Miyoshi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 687 (2004).
74. M. Tadokoro, T. Shiomi, K. Isobe et K. Nakasuji. *Inorg. Chem.* **40**, 5476 (2001).
75. J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, B. Vangdal, P. Rillema, F. Lloret et M. Julve. *New J. Chem.* **27**, 1775 (2003).

76. L. Ion, D. Morales, J. Perez, L. Riera, R. A. Kowenicki et M. McPartlin. *Chem. Commun.* 91 (2006).
77. P. Majumdar, K. K. Kamar, A. Castineiras et S. Goswami. *Chem. Commun.* 1292 (2001).
78. S. Fortin et A. L. Beauchamp. *Inorg. Chem.* **40**, 105 (2001).
79. R. Sahai, W. R. Murphy Jr. et J. D. Petersen. *Inorg. Chim. Acta* **114**, 137 (1986).
80. M. D. Ward. *Chem. Soc. Rev.* **24**, 121 (1995).
81. K. Larsson et L. Öhrström. *CrystEngComm* **6**, 354 (2004).
82. S. R. Marshall, C. D. Incarvito, W. W. Shum, A. L. Rheingold et J. S. Miller. *Chem. Commun.* 3006 (2002).
83. M. L. Hu, X. Q. Cai et J. X. Chen. *Acta Crystallogr.* **C61**, m403 (2005).
84. R. L. Sang et L. Xu. *Inorg. Chim. Acta* **359**, 525 (2006).
85. R. L. Sang et L. Xu. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1260 (2006).
86. C. López, A. Sánchez-González, M. E. García, J. S. Casas, J. Sordo, R. Graziani et U. Casellato. *J. Organomet. Chem.* **434**, 261 (1992).
87. R. Sang et L. Xu. *Inorg. Chem.* **44**, 3731 (2005).
88. R. L. Sang et L. Xu. *Inorg. Chim. Acta.* **359**, 2337 (2006).
89. Y. P. Li, Y. B. Wu, J. Zhao et P. Yang. *J. Inorg. Biochem.* **101**, 283 (2007).
90. P. Yang, Y. Li, C. Yin et X. Gao. *Zh. Strukt. Khim.* **46**, 781 (2005).
91. G. R. Desiraju. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2311 (1995).
92. P. R. Ashton, S. Menzer, F. M. Raymo, G. K. H. Shimizu et J. F. Stoddart. *Chem. Commun.* **4**, 487 (1996).
93. J. D. Wuest. *Acc. Chem. Res.* **32**, 81 (1999).
94. J. D. Wuest. *Chem. Commun.* 5830 (2005).

95. P. J. Langley et J. Hulliger. *Chem. Soc. Rev.* **28**, 279 (1999).
96. J. S. Miller. *Inorg. Chem.* **39**, 4392 (2000).
97. H. Mori et E. Miyoshi. *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 333 (2005).
98. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe et M. Kanatzidis. *J. Solid State Chem.* **152**, 1 (2000).
99. E. Weber. "Design of Organic Solids" Springer, Berlin (Germany), 1998.
100. R. Robson. *Dalton Trans.* 3735 (2000).
101. B. Moulton et M. J. Zaworotko. *Chem. Rev.* **101**, 1629 (2001).
102. C. B. Aakeroy et A. M. Beatty. *Aust. J. Chem.* **54**, 409 (2001).
103. M. D. Ward. *Chem. Commun.* 5838 (2005).
104. H. Kanno, S. Manriki, E. Yamazaky, S. Utsuno et J. Fujita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 1981 (1996).

Chapitre 2. Partie expérimentale

2.1 Réactifs et méthodes

Tous les réactifs ont été achetés chez Aldrich. Les sels métalliques, les solvants et tous les autres produits chimiques ont été utilisés tels que reçus. Le 2,2'-biimidazole (H_2biim) a été synthétisé selon la méthode de Fieselmann *et al.* (1). Comme cette méthode de synthèse mène à un produit partiellement protoné [$H_2biim \cdot (H_3biim^+Cl^-)_{0,5}$], une étape de recrystallisation supplémentaire a été effectuée. De manière à s'assurer de l'absence de toute forme protonée, cette recrystallisation a été effectuée dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (0,25 M). Le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole (Me_2biim) a été préparé par méthylation du 2,2'-biimidazole, tel que décrit dans la littérature (2). La pureté des deux ligands a été vérifiée à l'aide de la RMN 1H , de la spectroscopie infrarouge et de l'analyse élémentaire. Les solvants ont été séchés sur tamis moléculaire. Le composé de départ $CrCl_3 \cdot 3THF$ a été synthétisé en système Schlenk sous atmosphère d'argon, en suivant la procédure de Boudjouk et So (3). L'intermédiaire $[Ag(H_2biim)](NO_3)$ a été obtenu selon la méthode publiée par Majumdar *et al.* (4).

Les spectres RMN 1H des ligands ont été enregistrés à 300 MHz sur un spectromètre Varian VXR-300 dans DMSO ou $CDCl_3$. Le signal résiduel du solvant a été utilisé comme référence ($\delta = 2,50$ ppm pour DMSO ou $\delta = 7,26$ ppm $CDCl_3$). Les spectres infrarouges des ligands et des complexes ($4000-250\text{ cm}^{-1}$) ont été mesurés à l'état solide (pastilles de KBr ou de CsI) sur un spectrophotomètre Nicolet Avatar 370 ou Perkin-Elmer 783. Les analyses élémentaires ont été faites dans le Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal. Les spectres de masse ont été enregistrés en mode FAB^+ (matrice d'alcool nitrobenzylique) au Centre Régional de Spectrométrie de Masse de l'Université de Montréal.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés au Laboratoire de Radiocristallographie de l'Université du Québec à Montréal sur un diffractomètre Siemens D500 (radiation $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Les données de susceptibilité magnétique sur poudre ont été mesurées avec une balance Faraday à l'Université du Québec à Montréal. Les corrections diamagnétiques ont été estimées selon Lewis et Wilkins (5).

2.2 Cristallographie sur monocristaux

La diffraction des rayons X apporte plus d'informations structurales qu'aucune autre technique. Elle permet une mesure précise des angles et des longueurs de liaison. Cette technique d'analyse fournit d'importantes informations structurales non seulement pour la molécule en soi, mais aussi pour les interactions intermoléculaires qui se produisent à l'état solide. Tous les complexes synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

Trois types de diffractomètres ont été utilisés pour cette étude. La plupart de données ont été enregistrées sur un diffractomètre Bruker SMART équipé d'un détecteur CCD 2K (monochromateur au graphite et radiation $\text{Cu K}\alpha$) et contrôlé par le logiciel SMART (6). L'enregistrement des données a été fait dans le format 512×512 pixels. Des ensembles de 30 clichés d'oscillation de $0,3^\circ$ couvrant un intervalle de 9° ont été enregistrés dans 4 régions distinctes de la sphère réciproque. La maille réduite a été ensuite définie à partir des positions des taches repérées sur ces plans et affinée selon une procédure d'ajustement par moindres carrés. Pour la mesure des intensités diffractées, des plans ont été enregistrés à différentes orientations du cristal et du détecteur, de manière à couvrir au moins 95% de la sphère réciproque. À la fin de l'enregistrement, les 101 premiers plans ont été enregistrés à nouveau afin d'évaluer le degré de décomposition du cristal au cours de l'enregistrement. Les plans ont été analysés au moyen du logiciel SAINT (7), qui détermine l'intensité de chacune des taches, ainsi que leur position. Une maille plus précise a ensuite été définie par

moindres carrés à partir de la position des taches déterminées sur l'ensemble de tous les plans enregistrés. Ces données brutes ont été corrigées pour l'absorption et d'autres effets, soit au moyen du logiciel SADABS (8), soit en utilisant la procédure XPREP (9) du système SHELXTL (10), qui est basée sur la morphologie du cristal.

Un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 a également été utilisé. Cet appareil (monochromateur au graphite et radiation $\text{Cu K}\alpha$) est contrôlé par le logiciel CAD-4 (11). Il est muni d'un détecteur linéaire qui ne permet d'enregistrer qu'une seule tache de diffraction à la fois. La maille réduite a été déterminée à partir de 25 taches trouvées sur un cliché de rotation et centrées dans l'ouverture du détecteur. Elle a été affinée à partir des positions optimisées de ces taches selon une procédure d'ajustement par moindres carrés. Une maille plus précise a été alors déterminée sur la position de 25 taches détectées aux grands angles et centrées à l'aide des procédures SETANG et DETTH. Les intensités diffractées ont été ensuite enregistrées par balayage $\omega/2\theta$. Un ensemble de 5 réflexions étalons a été mesuré à chaque heure afin de suivre la décomposition possible du cristal. Une correction d'absorption basée sur la géométrie du cristal a été appliquée en utilisant le logiciel NRCVAX (12). Les données ont été finalement corrigées pour les effets de Lorentz et la polarisation.

Le troisième diffractomètre utilisé est un appareil Bruker P-4 (monochromateur au graphite et radiation $\text{Mo K}\alpha$). L'enregistrement des données, contrôlé par le logiciel XSCANS (13), a été effectué selon une procédure semblable à celle utilisée pour l'instrument CAD-4. Trois réflexions étalons ont été mesurées à toutes les 97 réflexions pendant l'enregistrement de données. La procédure XPREP (9) a été utilisée pour appliquer une correction d'absorption basée sur la morphologie du cristal et pour déterminer la symétrie de Laue, les extinctions systématiques et le groupe spatial.

Le logiciel SHELXTL (10) a été utilisé pour tous les calculs. Le modèle de départ a été obtenu par les méthodes directes avec SHELXS (14). Les autres atomes ont été ensuite localisés selon la méthode habituelle consistant à calculer les facteurs de structure et les cartes de différence de Fourier au moyen de SHELXL (15).

L'affinement par moindres carrés a été effectué sur F_o^2 . En général, tous les atomes, sauf les hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été d'abord placés à des positions idéalisées, en utilisant les distances par défaut (C,N,O)–H. Ils ont été replacés au cours de l'affinement de manière à suivre le mouvement des atomes qu'ils chevauchent. Leurs facteurs de température isotropes U_{iso} ont été fixés à une valeur qui dépend de celle du facteur de température équivalent U_{eq} de l'atome porteur selon la relation $U_{iso} = k \times U_{eq}$, où $k = 1,5$ (méthyle, –OH) ou $1,2$ (autres). À la fin de l'affinement, la routine VOID de PLATON (16) a été utilisée pour vérifier l'absence d'espace inoccupé dans la structure. Les dessins ont été effectués au moyen de la procédure XP du système SHELXTL (10).

Les structures cristallographiques résolues sont présentées sous forme de diagramme ORTEP. Parce que la localisation d'un atome obtenue par les rayons X est en fait la moyenne des positions occupées par l'atome au cours de l'enregistrement des données, la structure est présentée au moyen d'ellipsoïdes thermiques (30% de la probabilité de présence), qui sont des indicateurs de probabilité de la position des atomes. La taille des ellipsoïdes thermiques ne reflète donc pas la taille réelle des atomes.

Les détails se rapportant à la résolution de chacune des structures sont présentés ci-après dans une section séparée.

2.3 Spectroscopie infrarouge et Raman

La spectroscopie infrarouge est une autre méthode très utile pour la caractérisation des complexes étudiés. Les informations structurales données par le nombre et la position des bandes ont apporté un complément de caractérisation non négligeable. Cette technique spectroscopique obéit à des règles de sélection fondées sur la symétrie des modes de vibration des molécules.

Les spectres infrarouges de tous les complexes synthétisés ont été mesurés à l'état solide. Sur chaque spectre, il y a des bandes caractéristiques du ligand

2,2'-biimidazole ou de son dérivé diméthylé. Ces vibrations subissent dans les complexes des déplacements plus ou moins grands par rapport aux ligands libres, et certaines d'entre elles peuvent servir de diagnostic de coordination. D'autres bandes provenant des vibrations métal-ligand dans les complexes peuvent être discutées. Toutefois, ces vibrations apparaissent dans la région des basses fréquences ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) et il est généralement difficile d'en faire l'attribution avec certitude, car les bandes ne sont pas intenses à l'exception des certaines elongations M-Cl. Les vibrations peuvent également être affectées par les interactions intermoléculaires.

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Plusieurs géométries de diffusion sont possibles et on peut également jouer sur la polarisation des faisceaux incidents et diffusés. Cependant, cette technique ne s'est pas révélée utile pour nos composés parce que le phénomène de luminescence se manifeste en même temps et cache le spectre Raman.

2.4 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet la détection des fragments par le rapport masse/charge (m/z). La distribution isotopique des éléments présents dans un complexe confirme l'identité de la molécule et révèle en même temps le patron de fragmentation. Cette technique de caractérisation fournit ainsi des informations sur la force des liaisons de coordination.

2.5 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie appliquée aux particules ou ensembles de particules atomiques qui ont un spin nucléaire non nul. C'est un phénomène par lequel un noyau absorbe les rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique en présence d'un fort champ magnétique. La spectroscopie par RMN constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure en solution des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques.

Cependant, dans le cadre du présent travail, cette technique s'est révélée utile seulement pour la caractérisation des ligands. En effet, les complexes étudiés étaient soit paramagnétiques et ne produisaient aucun signal RMN utilisable, soit très labiles et ne donnaient que les signaux des ligands libres.

2.6 Synthèse

2.6.1 Complexes du 2,2'-biimidazole

Zn(H₂biim)Cl₂ (3-1). ZnCl₂ (0,136 g; 1,00 mmol) et [Ag(H₂biim)](NO₃) (0,152 g; 0,50 mmol) ont été mis à reflux pendant une heure dans 50 mL de méthanol. Le mélange refroidi a été filtré pour enlever le précipité AgCl. Le filtrat obtenu a été ensuite évaporé sous pression réduite à un volume de 10 mL et mis au réfrigérateur. Des cristaux incolores sont apparus après 3 jours. Analyse élémentaire: Calculé pour C₆H₆Cl₂N₄Zn: C 26,65, H 2,24, N 20,72. Observé: C 26,75, H 2,19, N 20,71. Rendement: 37%.

[Zn(H₂biim)₂(CH₃OH)₂](NO₃)₂ (3-2). ZnCl₂ (0,136 g; 1,00 mmol) et [Ag(H₂biim)](NO₃) (0,608 g; 2,00 mmol) ont été mis à reflux pendant une heure dans 50 mL de méthanol. Le mélange refroidi a été filtré pour enlever le précipité AgCl. Le filtrat obtenu a été ensuite évaporé sous pression réduite à un volume de 10 mL et mis au réfrigérateur. Des cristaux incolores sont apparus après 24 h. Ils ont été identifiés par diffraction des rayons X comme étant le nitrate du complexe bis-méthanol. Le composé

perd facilement le méthanol à la température ambiante, se transformant en un solide hygroscopique dont la microanalyse correspond à $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_{10}\text{O}_7\text{Zn}$: C 30,30, H 2,97, N 29,45. Observé: C 30,54, H 3,01, N 29,25. SM(FAB⁺): $m/z = 394$ [$^{64}\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)$]⁺. Rendement: quantitatif.

$\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ (3-3). H_2biim (0,300 g; 2,24 mmol) a été mis en suspension dans 100 mL d'eau chaude et 2,80 g (6,72 mmol) de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été ajoutés en agitant. La suspension a été mise à reflux pendant 3 heures. La solution jaune clair obtenue a été ensuite filtrée pour enlever la petite quantité de précipité jaunâtre et concentrée à un volume de 20 mL. À ce moment, une phase transitoire sous forme d'aiguilles est apparue et s'est redissoute après quelques minutes. Des cristaux jaune clair sont apparus après 10 jours à la température ambiante. Analyse élémentaire: Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CdCl}_2\text{N}_8\text{O}_8$: C 24,87, H 2,09, N 19,33. Observé: C 24,97, H 2,00, N 19,42. SM(FAB⁺): $m/z = 481$ [$^{114}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)$]⁺, 479 [$^{112}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)$]⁺, 381 [$^{114}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})(\text{Hbiim})$]⁺, 379 [$^{112}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})(\text{Hbiim})$]⁺. Plusieurs autres rapports stœchiométriques $\text{H}_2\text{biim}:\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ont été étudiés (de 3:1 à 1:3), mais le produit isolé a été toujours le même. Rendement: 58%.

Note de sécurité : bien qu'aucun problème n'ait été rencontré, les sels perchlorates en présence des ligands organiques et des solvants sont potentiellement explosifs et devraient être manipulés avec soin et seulement en petites quantités.

$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (3-4). CdCl_2 (0,090 g; 0,50 mmol) et $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})](\text{NO}_3)$ (0,30 g; 1,00 mmol) ont été mis à reflux pendant une heure dans 20 mL de méthanol. Le mélange refroidi a été filtré pour enlever le précipité AgCl . Le filtrat obtenu a été ensuite évaporé sous pression réduite à un volume de 10 mL et mis au réfrigérateur. Des cristaux incolores sont apparus après 48 heures. Ils ont été identifiés par diffraction de rayons X comme étant le nitrate du complexe bis-méthanol. Le composé perd facilement le méthanol à la température ambiante et la composition du solide hygroscopique analysé est $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{CdN}_{10}\text{O}_{6,5}$: C 28,06, H 2,55, N 27,27. Observé: C 28,12, H 2,31, N 27,23.

SM(FAB⁺): $m/z = 444$ [$^{114}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)^+$, 442 [$^{112}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)^+$.

Rendement: quantitatif.

[Cd(H₂biim)₂(NO₃)(H₂O)](NO₃) (3-5). Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,30 g; 1,00 mmol) a été ajouté sous agitation à une suspension de 0,40 g (3,0 mmol) de H₂biim dans 30 mL d'eau chaude. Le mélange a été mis à reflux et après 3 h, la solution était claire. Cette solution a été évaporée à un volume de 10 mL, puis des cristaux incolores se sont déposés après deux semaines à la température ambiante. Le produit a été filtré et séché sous vide. Analyse élémentaire: Calculé pour C₁₂H₁₂CdN₁₀O₆: C 28,56, H 2,40, N 27,75. Observé: C 28,50, H 2,35, N 27,57. SM(FAB⁺): $m/z = 444$ [$^{114}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)^+$, 442 [$^{112}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)^+$, 381 [$^{114}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})(\text{Hbiim})^+$, 379 [$^{112}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})(\text{Hbiim})^+$. Rendement: 63%.

Ce composé a la même composition que le complexe que Sang et Xu représentent par la formule [Cd(H₂biim)₂(H₂O)(NO₃)₄](NO₃)₄ (17). Comme leurs données IR diffèrent appréciablement des nôtres (Tableau 3.1), les deux échantillons ne sont probablement pas identiques dans les deux études, même si les cristaux uniques utilisés pour l'analyse cristallographique semblent être les mêmes.

[Cd(H₂biim)₃]₂(SiF₆)(BF₄)₂·6C₂H₅OH (3-6). Cd(BF₄)₂ en solution 45% dans l'eau (0,20 mL; 1,00 mmol) a été ajouté en agitant à une suspension de 0,27 g (2,0 mmol) de H₂biim dans 50 mL d'éthanol. Le mélange a été mis à reflux et après 3 h, une solution claire a été obtenue. Le volume de la solution jaune clair a été ensuite réduit par évaporation à 10 mL. Cette solution a été gardée au réfrigérateur. Des cristaux jaune clair sont apparus après 4 jours. Les ions BF₄⁻ ont réagi avec le contenant en verre et l'espèce SiF₆²⁻ formée a cristallisé avec le composé de Cd, tel qu'observé par l'analyse par diffraction des rayons X. SM(FAB⁺): $m/z = 469$ [$^{114}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{BF}_4)^+$, 467 [$^{112}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{BF}_4)^+$, 381 [$^{114}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})(\text{Hbiim})^+$, 379 [$^{112}\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})(\text{Hbiim})^+$. Rendement: quelques cristaux.

[Cr(H₂biim)₃](NO₃)₃ (4-1). CrCl₃·3THF (37,4 mg; 0,10 mmol) et [Ag(H₂biim)](NO₃) (91,2 mg; 0,30 mmol) dans 20 mL de méthanol ont été mis à reflux à l'obscurité

pendant 3 h. Le mélange a été ensuite filtré pour enlever le précipité AgCl. Le filtrat obtenu a été concentré sous pression réduite à un volume de 10 mL et mis ensuite au réfrigérateur. Des cristaux rouge foncé sont apparus après 48 h. Analyse élémentaire: Calculé pour $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot \frac{1}{8}\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$: C 33,55, H 2,95, N 32,38. Observé: C 33,48, H 2,77, N 32,26. SM(FAB⁺): $m/z = 452$ $[\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 + \text{H}]^+$. $\mu_{\text{eff}} = 3,82$ MB. Rendement: quantitatif.

Cr(Hbiim)₃ (4-2). $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ (64,0 mg; 0,10 mmol) a été mis en suspension dans 5 mL de méthanol. NaOMe (3,27 mL, solution aqueuse 0,50 % m/v) a été ajouté lentement et sous agitation à la suspension orange. La réaction a été continuée encore 15 min, après quoi le mélange a été concentré sous pression réduite, puis filtré. Le précipité jaune-orange a été lavé avec du diéthyléther et séché sous vide. Analyse élémentaire: Calculé pour $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$: C 45,77, H 3,95, N 34,62. Observé: C 45,83, H 3,69, N 34,67. SM(FAB⁺): $m/z = 452$ $[\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 + \text{H}]^+$. $\mu_{\text{eff}} = 3,93$ MB. Rendement: 65%.

Une fois précipité, le solide se redissout difficilement. La diffusion lente de vapeurs de benzène dans le filtrat a donné une petite quantité de cristaux orange foncé, qui ont été identifiés par diffraction de rayons X (voir ci-dessous) comme étant le solvate $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4-2a**). La diffusion de vapeur de diisopropyléther dans le filtrat a produit des cristaux orange foncé du solvate $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O})$ (**4-2b**).

2.6.2 Complexes du 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole

$[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (5-1). Le sel de zinc et le ligand sont mis en réaction dans un rapport molaire de 1:2. Ainsi, 37,2 mg (0,10 mmol) de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 10 mL d'eau et 32,4 mg (0,20 mmol) de Me_2biim sont ajoutés sous agitation. La réaction est arrêtée après 3 h et la solution claire est évaporée sous pression réduite jusqu'à un volume de 2 mL. Des cristaux incolores apparaissent à température ambiante après une semaine. Analyse élémentaire: Calculé

pour $\text{Zn}_2\text{Cl}_4\text{O}_{16}\text{N}_{20}\text{C}_{40}\text{H}_{50}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: C 35,63, H 3,81, N 20,77. Observé: C 35,32, H 3,83, N 20,61. SM(FAB⁺): $m/z = 487$ [$^{64}\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)]^+$. Rendement: 17%.

$[(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5-2). $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (29,7 mg; 0,10 mmol) est dissous dans 10 mL de méthanol et Me_2biim (32,4 mg; 0,20 mmol) est ajouté sous agitation. Après 3 h, la réaction est arrêtée et la solution claire a été concentrée à 2 mL et ensuite mise au réfrigérateur. Des cristaux incolores sont apparus après 48 h. Analyse élémentaire: Calculé pour $\text{Zn}_2\text{N}_{16}\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{14}$: C 31,98, H 3,80, N 24,86. Observé: C 32,38, H 3,88, N 25,11. SM(FAB⁺): $m/z = 802/804$ (36%) $[\text{Zn}_2(\text{Me}_2\text{biim})_3(\text{NO}_3)_3]^+$; 640/642 (30%) $[\text{Zn}_2(\text{Me}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)_3]^+$; 450 (55%) $[\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)]^+$; 288 (100%). Rendement: 23%. La préparation de ce composé par une méthode légèrement différente a été aussi rapportée par Sang et Xu (18).

$(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (5-3). $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (30,8 mg, 0,10 mmol) est dissous dans 2,5 mL de méthanol et Me_2biim (32,4 mg, 0,20 mmol) est ajouté sous agitation. Après 2 h, la solution claire a été mise au réfrigérateur. Des cristaux incolores sont apparus après 24 h. Rendement: 15%.

$[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$ (5-4). $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (41,9 mg; 0,10 mmol) est dissous dans 5 mL d'eau et Me_2biim (32,4 mg; 0,20 mmol) est ajouté en agitant. La réaction est arrêtée 3 h plus tard. Des cristaux incolores se sont formés après une semaine à la température ambiante. Analyse élémentaire: Calculé pour $\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{O}_{26}\text{N}_{32}\text{C}_{64}\text{H}_{84}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C 33,63, H 3,79, N 19,61. Observé: C 33,69, H 3,60, N 19,55. Rendement: 10%.

$[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$ (5-5). Le sel de cadmium et Me_2biim réagissent dans une proportion molaire de 1:4. Ainsi, 104,8 mg (0,25 mmol) de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans un mélange de 8 mL de méthanol et 1 mL d'eau. Ensuite, 162 mg (1,00 mmol) de Me_2biim sont ajoutés sous agitation. La solution claire a été alors transférée dans un autoclave en téflon. Ce dispositif fermé a été chauffé pendant 12 heures à 115 °C dans un four. La solution

obtenue après une diminution graduelle de la température a été mise dans un réfrigérateur. Les cristaux sont apparus le lendemain. Rendement: 13%.

Ag(Me₂biim)(NO₃) (6-1). Me₂biim (32 mg; 0,20 mmol) a été dissous dans 10 mL de méthanol humide. À cette solution, 34 mg (0,20 mmol) de AgNO₃ ont été ajoutés lentement et sous agitation. La solution ainsi obtenue a été mise à reflux pendant 1 h. Son volume a été ensuite réduit par évaporation à 5 mL. Cette solution a été gardée au réfrigérateur. Des cristaux incolores ont été isolés du mélange méthanol-eau après 5 jours. Analyse élémentaire: Calculé pour AgC₈H₁₀N₅O₃: C 28,94, H 3,04, N 21,09. Observé: C 28,79, H 3,02, N 21,00. Rendement: quantitatif.

[(H₂O)Cu(μ-Me₂biim)₄Cu(H₂O)](NO₃)₄ (6-2). Le sel de cuivre et Me₂biim réagissent dans un rapport molaire 1:2. Ainsi, 23,2 mg (0,10 mmol) de Cu(NO₃)₂·2,5H₂O ont été dissous dans 2 mL de méthanol. Ensuite, 32,4 mg (0,20 mmol) de Me₂biim ont été ajoutés sous agitation à cette solution. La poudre bleu foncé formée instantanément a été filtrée, lavée avec le diéthyléther et séchée dans un dessiccateur. La diffusion lente de vapeurs de diéthyléther dans le filtrat a donné une petite quantité de cristaux bleu foncé, qui ont été analysés par diffraction de rayons X. Analyse élémentaire: Calculé pour C₃₂H₄₄N₂₀O₁₄Cu₂: C 36,26, H 4,18, N 26,43. Observé: C 36,41, H 4,20, N 26,38. $\mu_{\text{eff}} = 1.83$ MB (par atome de Cu). SM(FAB⁺): m/z = [Cu(Me₂biim)(NO₃)]⁺ 287; [Cu(Me₂biim)₂]⁺ 387; [Cu(Me₂biim)₂(NO₃)]⁺ 449; [Cu₂(Me₂biim)₂(NO₃)₃]⁺ 636/638; [Cu₂(Me₂biim)₃(NO₃)₃]⁺ 798/800. Rendement: 12%.

2.7 Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre

Le motif de diffraction du complexe Cr(Hbiim)₃ (4-2) non recristallisé a été indexé en utilisant les 16 réflexions les plus fortes avec la méthode de dichotomie, implantée dans le logiciel DICVOL (19, 20). Cette procédure a donné une solution unique, consistant en une maille monoclinique semblable à celle de Ru(Hbiim)₃ (21), avec des facteurs d'accord satisfaisants: F(16) = 22,4 et M(16) = 22,8 (22, 23). L'affinement des paramètres de maille est fait en minimisant par moindres carrés les

écarts entre les valeurs expérimentales et calculées des distances réticulaires, selon la méthode Le Bail implantée dans le logiciel FULLPROF (24). Cette méthode a conduit aux valeurs suivantes: $a = 12,283(3) \text{ \AA}$, $b = 12,722(7) \text{ \AA}$, $c = 13,231(7) \text{ \AA}$ et $\beta = 95,77(3)^\circ$.

Ces valeurs ont été confirmées par une autre méthode d'affinement, au moyen du logiciel PowderCell (25). Les données structurales de $\text{Ru}(\text{Hbiim})_3$ (en remplaçant l'atome Ru par un atome Cr) ont été d'abord utilisées et le modèle a été affiné par comparaison avec les valeurs expérimentales. Les paramètres de maille, la valeur du zéro, le facteur d'échelle et les coefficients des profils de réflexion (en utilisant la fonction de Pseudo-Voigt2) ont été affinés. Les paramètres finaux obtenus étaient: $a = 12,225 \text{ \AA}$, $b = 12,720 \text{ \AA}$, $c = 13,288 \text{ \AA}$ et $\beta = 95,80^\circ$, avec des facteurs d'accord $R_p = 23,7$, $R_{wp} = 32,9$ et $R_{exp} = 6,8$.

2.8 Données cristallographiques et résolution des structures de monocristaux

2.8.1 Complexes du zinc et du cadmium avec le 2,2'-biimidazole

On retrouve un sommaire des données cristallographiques au tableau 2.1.

Pour $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ (**3-1**), les groupes spatiaux Cc et $C2/c$ étaient compatibles avec la symétrie de Laue $2/m$ et les extinctions systématiques (hkl , $h+k \neq 2n$; $h0l$, $l \neq 2n$). Les méthodes directes dans $C2/c$ ont donné les positions atomiques pour tous les atomes (sauf les hydrogènes) de l'unité asymétrique, soit un atome de Zn sur un axe cristallographique 2 (équipoint $4e$), un atome de Cl et un cycle à cinq atomes, qui se trouvent en position générale. Ces paramètres atomiques ont été affinés et la carte de Fourier ΔF a montré un pic résiduel de 3 e/\AA^3 sur l'axe 2, à une position reliée à celle de l'atome de Zn par une réflexion à travers la face ac de la maille élémentaire.

On a d'abord cru que ce pic correspondait à l'oxygène d'une molécule d'eau, mais il était trop proche des atomes Cl de la molécule suivante. Un examen plus attentif

de la carte Fourier a révélé d'autres petits résidus reliés à la position du Cl et des atomes du cycle connus, par la réflexion à travers le même pseudo-miroir. Par conséquent, la molécule entière semblait être désordonnée et divers modèles ont été testés.

Si les deux orientations étaient également peuplées, la maille élémentaire appartiendrait plutôt au groupe spatial $C2/m$. Ce modèle a été exclu, puisque l'affinement dans ce groupe spatial conduisait à des paramètres thermiques grands et irréguliers, même quand des contraintes diverses étaient appliquées. Les tentatives d'affinement dans le groupe spatial non-centrosymétrique Cc ont échoué, puisque l'affinement de la molécule prédominante était très instable et le désordre demeurerait.

Dans le modèle final, la molécule est désordonnée selon deux orientations reliées par un miroir dans une maille élémentaire $C2/c$. Le taux d'occupation pour ces deux orientations est inégal. La géométrie obtenue pour l'orientation majoritaire a été utilisée pour définir la deuxième molécule (procédure SAME dans SHELXL).

Tableau 2.1 Données cristallographiques pour les composés du zinc et du cadmium avec le H₂biim.

Composé	3-1	3-2	3-3
Formule chimique	C ₆ H ₆ N ₄ Cl ₂ Zn	C ₁₄ H ₂₀ N ₁₀ O ₈ Zn	C ₁₂ H ₁₂ CdCl ₂ N ₈ O ₈
Diffractomètre	Bruker Smart CCD	Enraf-Nonius CAD-4	Bruker P-4
Masse molaire	270,42	521,78	579,60
Groupe spatial	<i>C2/c</i> (no. 15)	<i>P2₁/n</i> (no. 14)	<i>P2₁/c</i> (no. 14)
<i>a</i> (Å)	14,4444(3)	10,561(3)	15,8996(14)
<i>b</i> (Å)	7,6330(1)	7,630(3)	9,7320(8)
<i>c</i> (Å)	8,4959(2)	12,850(3)	13,4282(15)
α (deg)	90	90	90
β (deg)	109,578(1)	91,86(2)	113,285(8)
γ (deg)	90	90	90
Volume (Å ³)	882,55(3)	1034,9(6)	1908,6(3)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	2,035	1,674	2,017
Dimensions du cristal (mm)	0,23×0,18×0,15	0,49×0,18×0,11	0,58 × 0,41 × 0,17
μ (mm ⁻¹)	9,067	2,269	1,488
Radiation, λ (Å)	Cu K α , 1,54178	Cu K α , 1,54178	Mo K α , 0,71073
Température (°C)	-50	-50	20
Refl. mesurées	4706	15 702	17 859
Intervalle <i>h, k, l</i>	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21
	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Refl. indépendantes (<i>R</i> _{int})	853 (0,037)	1959 (0,045)	4601 (0,031)
Refl. observées (<i>I</i> > 2 σ)	825	1723	3771
<i>R</i> ₁ ^a (obs.)	0,0379	0,0555	0,0395
w <i>R</i> ₂ ^a (toutes les données)	0,1067	0,1495	0,1213
<i>S</i> ^a (<i>I</i> > 2 σ)	1,148	1,040	0,979

Tableau 2.1 (suite).

Composé	3-4	3-5	3-6
Formule chimique	C ₁₄ H ₂₀ CdN ₁₀ O ₈	C ₁₂ H ₁₄ CdN ₁₀ O ₇	C ₃₆ H ₃₆ B ₂ Cd ₂ N ₂₄ F ₁₄ Si
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4	Bruker Smart CCD	Enraf-Nonius CAD-4
Masse molaire	568,80	522,73	1621,76
Groupe spatial	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> (no. 14)	<i>P1</i> (no. 1)	<i>R</i> $\bar{3}$ (no. 148)
<i>a</i> (Å)	7,747(5)	9,0987(1)	12,999(2)
<i>b</i> (Å)	18,963(9)	13,9017(1)	12,999(2)
<i>c</i> (Å)	7,163(4)	14,8885(1)	34,915(7)
α (deg)	90	79,330(1)	90
β (deg)	93,91(5)	88,654(1)	90
γ (deg)	90	89,564(1)	120
Volume (Å ³)	1049,8(10)	1850,13(3)	5109,3(15)
<i>Z</i>	2	4	3
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,799	1,877	1,581
Dimensions du cristal (mm)	0,36 × 0,33 × 0,20	0,44 × 0,27 × 0,10	0,21 × 0,18 × 0,14
μ (mm ⁻¹)	8,941	10,042	6,207
Radiation, λ (Å)	Cu K α , 1,54178	Cu K α , 1,54178	Cu K α , 1,54178
Température (°C)	-80	20	-50
Refl. mesurées	6842	22 290	12 665
Intervalle <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-42 ≤ <i>l</i> ≤ 42
Refl. indépendantes (<i>R</i> _{int})	1991 (0,054)	11334 (0,042)	2157 (0,074)
Refl. observées (<i>I</i> > 2 σ)	1792	11 172	1727
<i>R</i> ₁ ^a (obs.)	0,0260	0,0421	0,0260
w <i>R</i> ₂ ^a (toutes les données)	0,0816	0,1147	0,0543
<i>S</i> ^a (<i>I</i> > 2 σ)	0,862	1,084	0,874

$$^a R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|, wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}, S = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{refl.}} - N_{\text{params.}}) \}^{1/2}$$

La contrainte EADP (paramètres thermiques communs) a été appliquée pour les positions des deux Zn et des deux Cl. Les paramètres thermiques anisotropes ont été affinés pour les atomes C et N de l'orientation majoritaire, tandis que ceux de la composante minoritaire ont été affinés d'une façon isotrope. On a permis aux taux d'occupations (normalisés à l'unité) de s'affiner. Les atomes d'hydrogène ont été placés à des positions idéalisées (distances (C,N)–H par défaut) de manière à suivre le mouvement des atomes qu'ils chevauchent. Ce modèle conduit à une structure totalement raisonnable avec un facteur R de 0,038. La composante principale a un taux d'occupation de 0,90. À la fin de l'affinement, la routine VOID du programme PLATON (16) a été utilisée pour confirmer l'absence de régions inoccupées dans la structure.

Pour $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (3-2), $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ (3-3) et $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (3-4), les groupes d'espace $P2_1/n$ (3-2) et $P2_1/c$ (3-3, 3-4) ont été déterminés sans ambiguïté à partir de la symétrie de Laue et des extinctions systématiques. La résolution de structures n'a posé aucun problème particulier.

$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (3-5) est triclinique et la maille élémentaire contient 4 molécules. La sphère complète de données a été mesurée et la résolution de la structure a été entreprise dans le groupe spatial $P\bar{1}$ avec deux formules par unité asymétrique. Les méthodes directes et les cartes ΔF ont révélé la présence de deux motifs $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2$ semblables dans l'unité asymétrique, mais les ions nitrates et les atomes d'oxygène des molécules d'eau étaient mal définis. Cette structure a été transférée dans une maille élémentaire $P1$ (quatre molécules indépendantes) et dans ce cas, la structure entière était beaucoup mieux définie. Vu que la présence de quatre molécules indépendantes dans une unité asymétrique $P1$ était plutôt rare, une nouvelle série de données a été enregistrée et elle a mené aux mêmes résultats. Les deux séries de données ont été réunies (22 290 mesures) pour générer la sphère complète des données tricliniques (11 134 réflexions). L'analyse des intensités expérimentales a indiqué que les réflexions ayant $(h+l)$ impair étaient plus faibles que les données paires, ce qui

pouvait correspondre à un pseudo-centrage B , mais ce sous-ensemble de données était nettement plus intense que le bruit de fond. De plus, aucune symétrie supérieure n'a été détectée selon la procédure MISSYM du logiciel PLATON (16). Le modèle $P1$ avec quatre molécules indépendantes par maille a donc été conservé. L'affinement anisotrope de tous les atomes (sauf les hydrogènes) converge à une valeur de R de 0,042. Le paramètre Flack (26) près de zéro indique que le modèle correspond bien à la configuration absolue.

Pour le composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]_2(\text{SiF}_6)(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**3-6**), la symétrie de Laue et l'absence d'extinctions systématiques (sauf pour le centrage R) étaient compatibles avec les groupes spatiaux $R3$ et $R\bar{3}$. La structure s'est résolue et s'est bien affinée dans le groupe centré $R\bar{3}$. Les positions atomiques pour le complexe $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ et les anions BF_4^- ont été trouvées par méthodes directes, sur des axes de rotation 3 (équivalent $6c$). Un pic résiduel intense à $(0, 0, \frac{1}{2})$ ($3b$) et six pics plus faibles équivalents par symétrie ont été finalement assignés à l'espèce SiF_6^{2-} , produite par la réaction des ions BF_4^- avec le contenant en verre. La carte ΔF suivante a montré beaucoup de pics résiduels faibles autour de l'origine (équivalent $3a$), dus probablement à du solvant éthanol désordonné. Toutefois, aucun modèle cohérent pour les molécules d'éthanol n'a pu être développé à partir de ces valeurs. La tentative de résolution de la structure dans le groupe spatial non-centrosymétrique $R3$ n'a pas éliminé le désordre des molécules de solvant. La partie désordonnée de la structure a été modélisée en utilisant la procédure SQUEEZE du logiciel PLATON (16, 27), qui a indiqué la présence des cavités de 577 \AA^3 centrées sur l'équivalent $3a$ $[(0, 0, 0), (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})]$, chacune contenant 161 électrons. Puisque l'éthanol comprend 26 électrons et occupe un volume de 97 \AA^3 (densité = $0,789 \text{ g/cm}^3$), il y a six molécules d'éthanol par cavité, c'est-à-dire trois par atome de Cd. La contribution du solvant désordonné a été calculée et une nouvelle série de données, excluant la contribution du solvant, a été générée. Le modèle final constitué seulement de la partie ordonnée s'est affiné à une

valeur de R de 0,026. La contribution du solvant a été prise en compte dans le calcul des données cristallographiques du tableau 2.1.

2.8.2 Complexes du chrome avec le 2,2'-biimidazole

Les données cristallographiques des composés $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ (**4-1**) et $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ (**4-2b**) ont été obtenues avec un diffractomètre Bruker SMART CCD. Les cristaux **4-1a** (solvate CH_3OH du composé **4-1**) et $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4-2a**) ont été étudiés avec un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Les données cristallographiques de ces composés sont réunies au tableau 2.2.

Pour le composé **4-1**, la symétrie de Laue $\bar{3}m$ et les extinctions systématiques (hkl , $-h+k+l \neq 3n$; $h\bar{h}l$, $l \neq 2n$) étaient compatibles avec les groupes d'espace $R3c$ et $R\bar{3}c$. La structure s'est résolue et s'est affinée correctement dans le groupe centrosymétrique $R\bar{3}c$. Des positions ont été d'abord trouvées pour les atomes de chrome, qui se situent sur l'équipoint $6a$ et qui sont entourés par six atomes N de trois ligands biimidazole situés en position générale. Les anions nitrates, dans lesquels un lien N–O se trouve sur un axe 2 ($18e$), ont été ensuite localisés à partir de la carte de différence de Fourier.

Le groupe spatial $P4_2/n$ du composé **4-1a** a été déterminé sans ambiguïté par la symétrie de Laue $4/m$ et les extinctions systématiques ($hk0$ $h+k \neq 2n$; $00l$ $l \neq 2n$). L'atome de chrome se trouvait sur un axe cristallographique 2 (équipoint $4f$) et les ligands biimidazole ont été facilement identifiés. Un des ions nitrates (centré sur N2) se situait sur un axe 2 ($4e$). Les autres nitrates et la molécule de méthanol du motif asymétrique étaient tous désordonnés. Ces nitrates désordonnés adoptaient deux orientations légèrement déplacées, mais un seul des atomes d'oxygène apparaissait à deux positions bien résolues (O12 et O12', occupation de 0,50). L'atome de carbone de la molécule de méthanol occupait un axe 2 ($4e$), tandis que le groupement OH était désordonné sur deux positions équivalentes par symétrie autour de l'axe (occupation de 0,50 imposée par la symétrie).

Tableau 2.2 Données cristallographiques pour les complexes du chrome avec le 2,2'-biimidazole.

Composé	4-1	4-1a
Formule chimique	C ₁₈ H ₁₈ CrN ₁₅ O ₉	C ₁₉ H ₂₂ CrN ₁₅ O ₁₀
Diffractomètre	Bruker Smart CCD	Enraf-Nonius CAD-4
Masse molaire	640,47	672,52
Forme du cristal	Bloc rouge-orange	Bloc rouge-orange
Groupe spatial	$R\bar{3}c$ (No. 167)	$P4_2/n$ (No. 86)
<i>a</i> (Å)	17,1741(1)	11,895(3)
<i>b</i> (Å)	17,1741(1)	11,895(3)
<i>c</i> (Å)	15,9696(1)	19,421(5)
α (deg)	90	90
β (deg)	90	90
γ (deg)	120	90
Volume (Å ³)	4079,18(4)	2747,9(12)
<i>Z</i>	6	4
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,564	1,626
Dimensions du cristal (mm)	0,60 × 0,32 × 0,26	0,48 × 0,42 × 0,16
μ (mm ⁻¹)	4,157	4,172
Radiation, λ (Å)	Cu K α , 1,54178	Cu K α , 1,54178
Température (°C)	20	-50
Refl. mesurées	15493	10405
Intervalle <i>h, k, l</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Refl. indépendantes (<i>R</i> _{int})	900 (0,036)	2618 (0,076)
Refl. observées (<i>I</i> > 2 σ)	810	2147
<i>R</i> ₁ ^a (obs.)	0,0436	0,0461
<i>wR</i> ₂ ^a (toutes les données)	0,1209	0,1129
<i>S</i> ^a (<i>I</i> > 2 σ)	1,030	1,078

Tableau 2.2 (suite).

Composé	4-2a	4-2b
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₅ CrN ₁₂ O ₂	C _{33,6} H _{51,4} CrN ₁₂ O _{2,6}
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4	Bruker Smart CCD
Masse molaire	565,56	717,05
Forme du cristal	Bloc orange-brun	Bloc orange
Groupe spatial	$P\bar{3}1c$ (No. 163)	$C2/m$ (No. 12)
<i>a</i> (Å)	11,132(3)	16,877(3)
<i>b</i> (Å)	11,132(3)	32,105(5)
<i>c</i> (Å)	12,200(5)	15,983(2)
α (deg)	90	90
β (deg)	90	108,181(6)
γ (deg)	120	90
Volume (Å ³)	1309,3(6)	8228(2)
Z	2	8
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,435	1,158
Dimensions du cristal (mm)	0,38 × 0,28 × 0,16	0,26 × 0,13 × 0,10
μ (mm ⁻¹)	3,996	2,672
Radiation, λ (Å)	Cu K α , 1,54178	Cu K α , 1,54178
Température (°C)	20	-50
Refl. mesurées	1578	51271
Intervalle <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-34 ≤ <i>k</i> ≤ 34
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Refl. indépendantes (<i>R</i> _{int})	822 (0,022)	5280 (0,094)
Refl. observées (<i>I</i> > 2 σ)	760	1884
<i>R</i> ₁ ^a (obs.)	0,0350	0,0822
<i>wR</i> ₂ ^a (toutes les données)	0,0979	0,1460
<i>S</i> ^a (<i>I</i> > 2 σ)	1,038	1,005

$$^a R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|, wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}, S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{refl}} - N_{\text{params}})\}^{1/2}$$

Pour le composé **4-2a**, les groupes d'espace $P31c$ et $P\bar{3}1c$ étaient compatibles avec la symétrie de Laue $\bar{3}m$ et les extinctions systématiques notées (hhl , $l \neq 2n$). La structure s'est résolue et s'est affinée normalement dans le groupe centrosymétrique $P\bar{3}1c$. L'unité $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ a été trouvée facilement, l'atome de chrome placé sur l'équipoint $2c$ étant entouré par six atomes N de trois molécules biimidazole situés en position générale. La carte de Fourier (ΔF) a montré la présence d'une molécule de benzène (une par complexe) centrée sur l'équipoint $2d$, les atomes de C et H se trouvant sur des axes cristallographiques 2 ($6h$). Les atomes d'oxygène des molécules d'eau (deux par complexe) étaient alignés sur un axe cristallographique 3 ($4e$). Dans cet environnement de symétrie très élevée, les hydrogènes N–H et O–H devaient être désordonnés.

Puisqu'il y avait seulement un proton sur chaque ligand biimidazole, ce proton devait être distribué statistiquement sur les deux atomes N non-coordonnés. Il a été fixé à des positions idéalisées avec une occupation de 0,50. Pour la molécule d'eau, la densité électronique résiduelle trouvée sur l'axe 3 occupait une position raisonnable pour correspondre à un atome d'hydrogène (H1A). Nous lui avons assigné une occupation de 0,50, puisque la position générée par symétrie était trop proche de celle de l'atome de départ pour être occupée simultanément. Un autre résidu électronique a été détecté sur la carte de différence de Fourier, proche de la ligne qui joint l'oxygène O1 de la molécule d'eau à un atome N non-coordonné du ligand biimidazolate. Nous l'avons considéré comme la position de l'hydrogène manquant (H1B), puisqu'il définissait un angle de $\sim 105^\circ$ avec O–H1A et $\sim 121^\circ$ avec les deux autres liens symétriquement équivalents O–H1B. Un atome H1B a été ainsi introduit selon cette direction avec une occupation de 0,50. Ce modèle fournit des positions atomiques pour quatre molécules d'eau dans la maille, soit quatre atomes O1 et huit hydrogènes, dont 2 H1A (occupation 0,50 de l'équipoint $4c$) et 6 H1B (occupation 0,5 de l'équipoint général d'ordre 12). Comme il sera discuté dans la section suivante, ceci a permis de former un système de liaisons hydrogène très efficace autour des molécules d'eau et des atomes d'azote non-coordonné du ligand biimidazolate.

Le composé **4-2b** était monoclinique (symétrie Laue $2/m$) et d'après les extinctions systématiques trouvées ($hk0$, $h+l \neq 2n$), le groupe spatial pouvait être $C2$, Cm ou $C2/m$. Le cristal ne diffractait pas très bien, surtout aux grands angles et l'acquisition des données a été faite seulement jusqu'à θ de 55° . Les méthodes directes ont conduit à une structure raisonnable dans le groupe centrosymétrique $C2/m$. Les huit atomes de chrome occupaient des positions particulières ($4g$ et $4h$) sur les axes cristallographiques 2. Ils étaient chacun entourés par des unités biimidazolate et définissaient des molécules $Cr(Hbiim)_3$. L'affinement anisotrope de ces positions a convergé à un facteur d'accord $R = 0,16$.

À ce stade, la carte de ΔF a montré plusieurs pics faibles ($< 3 \text{ e}/\text{\AA}^3$) dans deux larges canaux, parallèles à l'axe c et situés à $(x,y) = (0,1/2)$ et $(1/2,0)$, respectivement. Ils correspondaient à des molécules de solvant piégées à l'intérieur des canaux. Tous les efforts pour attribuer ces pics à des molécules individuelles de méthanol ou de diisopropyléther ont été infructueux. Même l'utilisation d'une symétrie plus faible ($C2$ ou Cm) n'a pas résolu le problème: la même structure a été obtenue pour le complexe, mais le nombre élevé de paramètres et les nombreuses corrélations ont rendu l'affinement très instable. Aucun de ces deux modèles n'a résolu le désordre des molécules de solvant. Par conséquent, le modèle $C2/m$ a été retenu.

Puisque la région des molécules de solvant ne pouvait pas être modélisée avec des molécules discrètes, la routine SQUEEZE du logiciel PLATON (16) a été utilisée. L'analyse du modèle ordonné avec la routine VOID indiquait qu'un volume de 4920 \AA^3 occupé par 1205 électrons était disponible dans la maille élémentaire. En considérant qu'une molécule de diisopropyléther a un volume de $235,5 \text{ \AA}^3$ (d'après la densité de $0,720 \text{ g cm}^{-3}$) et contient 58 électrons, la présence de 20,8 molécules par maille correspondrait à 1206 électrons et 4894 \AA^3 . Des mélanges méthanol-diisopropyléther ont aussi été considérés, mais l'accord obtenu a été invariablement moins bon. La routine BYPASS a été utilisée pour générer un nouvel ensemble de données, où la contribution du solvant a été soustraite (27). La partie ordonnée de la structure a été affinée dans le groupe d'espace $C2/m$. Comme ci-dessus, deux protons N-H ayant une

occupation de 0,50 ont été considérés pour tenir compte du fait que seulement un atome N non-coordonné de chaque ligand biimidazolate est protoné. L'affinement anisotrope des atomes autres que l'hydrogène dans la partie sans solvant de la structure a convergé à $R = 0,082$. Bien que ce facteur soit élevé, nous le considérons tout à fait satisfaisant, vu le désordre présent. La composition déduite ci-dessus a été utilisée pour le calcul des valeurs rapportées dans le tableau 2.2.

2.8.3 Complexes du zinc et du cadmium avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole

Les intensités de diffraction pour les cristaux des composés $[(\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim}))(\text{ClO}_4)_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ (**5-1**), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (**5-3**) et $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Me}_2\text{biim}))(\text{ClO}_4)_6]$ (**5-5**) ont été mesurées sur un diffractomètre Bruker SMART CCD. Pour le composé **5-5**, deux séries de données ont été mesurées et la moyenne des réflexions équivalentes a été faite. Le cristal $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$ (**5-4**) a été étudié sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Les détails individuels pour chaque structure sont donnés au tableau 2.3.

La symétrie de Laue du composé **5-1** indiquait un groupe d'espace triclinique et la résolution de la structure s'est faite correctement dans le groupe spatial centrosymétrique $P\bar{1}$. La partie cationique de la structure n'a posé aucun problème particulier, mais les quatre ions ClO_4^- étaient désordonnés. Ils ont été décrits au moyen de trois orientations, en utilisant des contraintes pour maintenir la géométrie tétraédrique et normaliser les occupations à l'unité. Une carte ΔF subséquente a révélé un pic de $2,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ convenablement placé pour être une molécule d'eau de cristallisation, dont l'occupation s'est affinée à 0,50. Les atomes des ions ClO_4^- et de la molécule d'eau ont été affinés en mode isotrope. Les hydrogènes fractionnaires de la molécule d'eau ont été laissés de côté.

Pour le cristal **5-3**, la symétrie de Laue $2/m$ et les extinctions systématiques (hkl , $h+k \neq 2n$; $h0l$, $l \neq 2n$) étaient compatibles avec les groupes spatiaux Cc et $C2/c$. La structure a été résolue dans le groupe spatial centrosymétrique $C2/c$. Les méthodes

directes ont révélé la présence de deux motifs par unité asymétrique, chacun constitué d'une paire d'atomes de Cd reliés par trois ligands Me₂biim pontants. D'autres pics ont été trouvés sur la carte de différence de Fourier et ils définissaient clairement deux ions nitrates (centrés sur N3, N4, N5 et N6) liés à l'un des atomes de Cd dans chaque motif. Les nitrates situés près du deuxième atome de Cd étaient désordonnés et ils ont été décrits au moyen de deux ou trois orientations. La partie ordonnée de la structure a été affinée en mode anisotrope. Des contraintes ont été appliquées aux nitrates désordonnés pendant l'affinement, afin de maintenir des paramètres thermiques raisonnables, conserver la structure plane triangulaire et normaliser les facteurs d'occupation des nitrates appartenant à un même motif structural. Dans les derniers cycles, les nitrates ont été affinés en mode anisotrope, sauf ceux ayant des facteurs d'occupations faibles (centrés sur N1', N1'', N2', N7' et N8').

Les complexes 5-4 et 5-5 sont isostructuraux. Le groupe spatial $P2_1/c$ a été déterminé sans ambiguïté à partir de la symétrie de Laue $2/m$ et des extinctions systématiques ($0k0$, $k \neq 2n$; $h0l$, $l \neq 2n$). La résolution de structure n'a posé aucun problème particulier dans les deux cas. Dans le composé 5-4 obtenu dans l'eau, le sixième site de coordination sur chacun des deux atomes de Cd terminaux est occupé par une molécule d'eau. Dans le composé 5-5, qui a été préparé dans une solution eau-méthanol, l'eau coordonnée à un de deux atomes de Cd terminaux est remplacée par un ligand méthanol. Dans les deux cas, certains des ions ClO_4^- possèdent des facteurs thermiques élevés. Des tentatives ont été faites en vue de décrire ce désordre au moyen de plusieurs orientations, mais elles n'ont pas conduit à une amélioration significative. Le modèle sans désordre a été conservé.

Tableau 2.3 Données cristallographiques pour les complexes du zinc et du cadmium avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole.

Composé	5-1	5-3
Formule chimique	C ₄₀ H ₅₁ Cl ₄ N ₂₀ O _{16.5} Zn ₂	C ₂₄ H ₃₀ Cd ₂ N ₁₆ O ₁₂
Diffractomètre	Bruker Smart CCD	Bruker Smart CCD
Masse molaire	1348,54	959,44
Groupe spatial	P $\bar{1}$ (No. 2)	C2/c (No.15)
<i>a</i> (Å)	12,7575(1)	27,2842(6)
<i>b</i> (Å)	14,3387(1)	30,5986(7)
<i>c</i> (Å)	18,2190(1)	20,6720(6)
α (deg)	73,382(1)	90
β (deg)	75,400(1)	123,143(2)
γ (deg)	65,465(1)	90
Volume (Å ³)	2871,01(3)	14450,4(6)
Z	2	16
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,560	1,764
μ (mm ⁻¹)	3,502	10,142
Radiation, λ (Å)	Cu K α , 1,54178	Cu K α , 1,54178
Température (°C)	20	20
Refl. mesurées	34991	86386
Intervalle <i>h, k, l</i>	$-15 \leq h \leq 15$ $-17 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 22$	$-33 \leq h \leq 33$ $-37 \leq k \leq 37$ $-23 \leq l \leq 25$
Refl. indépendants (<i>R</i> _{int})	10971 (0,0298)	14294 (0.074)
Refl. observées (<i>I</i> >2 σ)	8400	8859
<i>R</i> ₁ ^a (obs.)	0,0619	0,0524
w <i>R</i> ₂ ^a (toutes les données)	0,1881	0,1402
<i>S</i> ^a (<i>I</i> >2 σ)	1,064	0,954

Tableau 2.3 (suite).

Composé	5-4	5-5
Formule chimique	C ₆₄ H ₈₄ Cd ₃ Cl ₆ N ₃₂ O ₂₆	C ₆₅ H ₈₆ Cd ₃ Cl ₆ N ₃₂ O ₂₆
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4	Bruker Smart CCD
Masse molaire	2267,53	2281,56
Groupe spatial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
<i>a</i> (Å)	27,692(1)	27,6075(4)
<i>b</i> (Å)	13,791(4)	13,7873(2)
<i>c</i> (Å)	24,739(1)	24,6723(4)
α (deg)	90	90
β (deg)	108,48(8)	108,443(1)
γ (deg)	90	90
Volume (Å ³)	8961(5)	8908,81(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,681	1,701
μ (mm ⁻¹)	8,088	8,139
Radiation, λ (Å)	Cu K α , 1,54178	Cu K α , 1,54178
Température (°C)	20	20
Refl. mesurées	67269	107945
Intervalle <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 31 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 33 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Refl. indépendants (<i>R</i> _{int})	16986 (0,097)	17580 (0,122)
Refl. observées (<i>I</i> > 2 σ)	7982	13592
<i>R</i> ₁ ^a (obs.)	0,0565	0,0559
<i>wR</i> ₂ ^a (toutes les données)	0,1479	0,1832
<i>S</i> ^a (<i>I</i> > 2 σ)	0,920	0,891

^a $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$, $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{reflins}} - N_{\text{params}})\}^{1/2}$

2.8.4 Complexe de l'argent avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole

L'étude cristallographique du composé $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{biim})(\text{NO}_3)]$ (6-1) a été effectuée avec le diffractomètre Bruker SMART CCD. Les données cristallographiques sont réunies au tableau 2.4.

Le groupe d'espace $P2_1/c$ a été déterminé sans ambiguïté à partir de la symétrie de Laue et des extinctions systématiques. Aucun problème particulier avec la partie cationique de la structure n'a été rencontré. Toutefois, l'ion nitrate N2/O21/O22/O23 était désordonné sur deux orientations légèrement différentes. Les occupations ont été d'abord affinées pour quelques cycles et ensuite fixées aux valeurs normalisées de 0,70/0,30 pour le reste de l'affinement. Des contraintes ont été appliquées pour maintenir la géométrie de ces nitrates fractionnaires voisine de celle des ions non-désordonnés. Les atomes d'hydrogène ont été ajoutés au modèle à des positions idéalisées. Pour la molécule d'eau O4 (occupation 0,50), aucun pic attribuable aux atomes d'hydrogène n'a été observé sur la carte de densité électronique. Puisque aucun accepteur de lien hydrogène n'a pas été identifié autour de cette molécule, ces atomes d'hydrogène ont été laissés de côté.

Tableau 2.4 Données cristallographiques pour le complexe de l'argent avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole.

Formule chimique	C _{8,33} H _{13,65} AgN ₅ O _{4,5}
Diffractomètre	Bruker Smart CCD
Masse molaire	363,44
Groupe spatial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)
<i>a</i> (Å)	8,3497(1)
<i>b</i> (Å)	23,0390(2)
<i>c</i> (Å)	21,3683(2)
α (deg)	90
β (deg)	93,342(1)
γ (deg)	90
Volume (Å ³)	4103,60(7)
<i>Z</i>	12
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,765
Dimensions du cristal (mm)	0,59 × 0,11 × 0,05
μ (mm ⁻¹)	12,05
Radiation, λ (Å)	Cu K α , 1,54178
Température (°C)	20
Refl. mesurées	49852
Intervalle <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Refl. indépendantes (<i>R</i> _{int})	8069 (0,053)
Refl. observées (<i>I</i> > 2 σ)	5837
<i>R</i> ₁ ^a (obs)	0,047
<i>wR</i> ₂ ^a (toutes les données)	0,145
<i>S</i> ^a (<i>I</i> > 2 σ)	1,020

$$^a R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|, wR_2 = \{ \Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2] \}^{1/2}, S = \{ \Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{reflins}} - N_{\text{params}}) \}^{1/2}.$$

2.8.5 Complexe du cuivre avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole

Le cristal du composé $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$ (**6-2**) a été étudié sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Les données cristallographiques sont présentées au tableau 2.5.

La structure a été résolue dans le groupe spatial centrosymétrique $C2/c$. La partie cationique de la structure était ordonnée et elle a été affinée en mode anisotrope. Tous les ions nitrate étaient désordonnés. Des contraintes ont été appliquées pendant l'affinement pour maintenir leur géométrie plane trigonale. Les nitrates centrés sur N1 et N3 se trouvaient près des axes cristallographiques 2 et ils sont désordonnés sur deux orientations, avec les occupations de 0,50 imposées par symétrie. L'anion centré sur N2/N2' a été décrit par deux orientations en positions générales. Les occupations ont été initialement affinées pour quelques cycles et ensuite fixées aux valeurs normalisées (0,43/0,57) pour le reste de l'affinement. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été ajoutés au modèle à des positions idéalisées. Ceux des molécules d'eau ont été placés à partir des pics résiduels trouvés sur la carte de Fourier. Ils ont été affinés, puis des contraintes ont été appliquées pour maintenir la longueur de liaison O–H et la séparation H–H près de 0,82(4) et 1,29(5) Å respectivement. À la fin de l'affinement, la routine VOID du logiciel PLATON (16) a été utilisée pour vérifier l'absence d'espace inoccupé dans la structure.

Tableau 2.5 Données cristallographiques pour le complexe du cuivre avec le 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole.

Formule chimique	C ₃₂ H ₅₆ Cu ₂ N ₂₀ O ₂₀
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Masse molaire	1168,05
Groupe spatial	C2/c (No.15)
<i>a</i> (Å)	21,3104(2)
<i>b</i> (Å)	22,0240(2)
<i>c</i> (Å)	11,0725(1)
α (deg)	90
β (deg)	108,865(1)
γ (deg)	90
Volume (Å ³)	4917,61(8)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,578
Dimensions du cristal (mm)	0,35 × 0,26 × 0,25
μ (mm ⁻¹)	1,90
Radiation, λ (Å)	Cu K α , 1,54178
Température (°C)	20
Refl. mesurées	33942
Intervalle <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Refl. indépendantes (<i>R</i> _{int})	4727 (0,190)
Refl. observées (<i>I</i> > 2 σ)	3670
<i>R</i> ₁ ^a (obs.)	0,061
<i>wR</i> ₂ ^a (toutes les données)	0,164
<i>S</i> ^a (<i>I</i> > 2 σ)	0,95

^a $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$, $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{reflms}} - N_{\text{params}})\}^{1/2}$.

Références

1. B. F. Fieselmann, D. N. Hendrickson et G. D. Stucki. *Inorg. Chem.* **17**, 2078 (1978).
2. R. R. Mohanty, K. C. Rout, S. Jena et K. C. Dash. *Polyhedron* **13**, 2945 (1994).
3. P. Boudjouk et J.-H. So. *Inorg. Synth.* **29**, 108 (1992).
4. P. Majumdar, S.-M. Peng et S. Goswami. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1569 (1998).
5. J. Lewis et R. G. Wilkins, "Modern Coordination Chemistry: Principles and Methods". Interscience Publishers, New York, 1960.
6. SMART Release 5.059. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Bruker AXS Inc., Madison (WI), USA, 1999.
7. SAINT Release 6.06. Integration Software for Single Crystal Data, Bruker AXS Inc., Madison (WI), USA, 1999.
8. G. M. Sheldrick. SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections, Bruker AXS Inc., Madison (WI), USA, 1996.
9. XPREP Release 5.10. X-ray Data Preparation and Reciprocal Space Exploration Program, Bruker AXS Inc., Madison (WI), USA, 1997.
10. SHELXTL Release 5.10. The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination, Bruker AXS Inc., Madison (WI), USA, 1997.
11. Enraf-Nonius. CAD-4 Software Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, 1989.
12. E. J. Gabe, Y. LePage, J. P. Charland, F. L. Lee et P. S. White. *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 384 (1989).
13. XSCANS. X-Ray Single Crystal Analysis System software package, Bruker AXS Inc., Madison (WI), USA, 1995.

14. G. M. Sheldrick. SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
15. G. M. Sheldrick. SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
16. A. L. Spek. PLATON, Molecular Geometry Program, University of Utrecht, Utrecht, Netherlands, 2000.
17. R.-L. Sang et L. Xu. *Polyhedron* **25**, 2167 (2006).
18. R. Sang et L. Xu. *Inorg. Chem.* **44**, 3731 (2005).
19. A. Boultif et D. Louër. *J. Appl. Crystallogr.* **24**, 987 (1991).
20. A. Boultif et D. Louër. *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 724 (2004).
21. M. Tadokoro, H. Kanno, T. Kitajima, H. Shimada-Umemoto, N. Nakanishi, K. Isobe et K. Nakasuji. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **99**, 4950 (2002).
22. G. S. Smith et R. L. Snyder. *J. Appl. Crystallogr.* **12**, 60 (1979).
23. P. M. De Wolff. *J. Appl. Crystallogr.* **1**, 108 (1968).
24. J. Rodriguez-Carvajal. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France, 1990.
25. W. Kraus et G. Nolze. PowderCell for Windows, Version 2.4. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2000.
26. H. D. Flack. *Acta Crystallogr.* **A39**, 876 (1983).
27. P. van der Sluis et A. L. Spek. *Acta Crystallogr.* **A46**, 194 (1990).

Chapitre 3. Composés de Zn(II) et de Cd(II) avec le ligand 2,2'-biimidazole

Dans cette première partie du projet, nous cherchons à mieux connaître les propriétés coordinantes particulières du biimidazole (H_2biim), à savoir comment il entoure les centres métalliques et comment les liaisons N-H résiduelles modulent l'empilement des complexes à l'état solide.

Pour cette étude exploratoire, nous avons décidé d'utiliser les centres métalliques Zn(II) et Cd(II), parce que les quelques données disponibles dans la littérature (1, 2) laissaient supposer qu'ils réagiraient bien, tout en permettant au ligand de s'exprimer sans imposer eux-mêmes trop de contraintes particulières. En effet, contrairement aux éléments de transition, ces métaux se limitent au seul degré d'oxydation 2+, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas aisément oxydés ou réduits. Comme ils ont une configuration d^{10} , ils ne présentent pas de particularités associées au champ des ligands. Leurs sels simples sont solubles dans plusieurs solvants polaires et les réactions sont généralement rapides et peu influencées par des effets cinétiques. Bien qu'ils présentent souvent une coordination octaédrique, ils ne sont pas figés dans cette géométrie, puisqu'on les retrouve couramment sous forme d'espèces tétra ou pentacoordonnées. Donc, ils possèdent un certain nombre de caractéristiques qui devraient permettre d'étudier le comportement propre au ligand H_2biim .

Au début de nos travaux, des études cristallographiques avaient démontré la tendance de H_2biim à agir comme agent chélatant avec Cu(II) (3) et Fe(II) (4), et un rôle pontant avait été observé avec Ag(I) (5). Ye et collaborateurs (2) avaient décrit le composé octaédrique $[Zn(H_2biim)_2(H_2O)_2](OAc)_2$, tandis que Kirchner et Krebs (1) avaient rapporté les structures de deux complexes pentacoordonnés: le monomère $[Zn(H_2biim)_2(HCO_2)](ClO_4)$ et le composé dinucléaire $[Zn_2(\mu-H_2biim)(H_2biim)_4](ClO_4)_4$ contenant un ligand H_2biim pontant (figure 1.9). Pour le cadmium, des

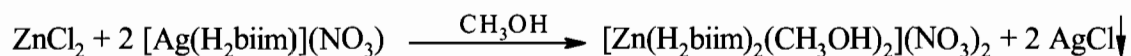
structures polymères faisant intervenir des liaisons hydrogène et des ligands halogénures pontants avaient été observées pour $\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{biim})$ (6) (Figure 1.17) et $\text{CdCl}_4(\text{H}_3\text{biim})_2$ (7).

Nous présentons ici nos résultats sur les réactions de H_2biim avec des sels de Zn(II) et Cd(II) contenant quelques monoanions polyatomiques simples. Depuis que ces travaux ont été complétés, quelques autres études sur les réactions de Zn(II) et de Cd(II) ont paru et elles seront discutées ci-après.

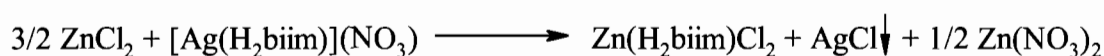
3.1 Synthèse des composés

À cause de la faible solubilité de H_2biim dans tous les solvants, les complexes de Zn(II) n'ont pas été obtenus par réaction directe de H_2biim avec les sels de zinc. Ils ont été synthétisés en utilisant comme intermédiaire le complexe d'argent $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})](\text{NO}_3)$.

La réaction entre ZnCl_2 et deux équivalents de complexe $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})](\text{NO}_3)$ dans le méthanol produit des cristaux incolores du composé ionique $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**3-2**). La précipitation de AgCl favorise le déplacement quantitatif des ions chlorures, qui sont remplacés sur le zinc par des ligands bidentates H_2biim , selon la réaction ci-dessous.



Quand la réaction est faite avec un excès de ZnCl_2 (rapport 2:1) dans des conditions expérimentales semblables, la molécule chélate neutre $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ (**3-1**) de géométrie tétraédrique est isolée. Comme ci-dessus, le chlorure est déplacé par la précipitation de AgCl , mais la molécule H_2biim libérée réagit avec l'excès de ZnCl_2 , tel qu'indiqué ci-dessous.



Le composé $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ est stable à l'air à la température ambiante. Une fois isolé, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ est stable à 220 K, mais il perd facilement le méthanol à la température ambiante, produisant un matériau hygroscopique, dont la composition correspond à $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$. Le pic le plus élevé du spectre de masse FAB^+ du composé **3-2** correspond à l'ion $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)]^+$. Par ailleurs, quand Atencio *et al.* (8) ont fait réagir ZnCl_2 avec H_2biim (rapport 1:2) au lieu de $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})](\text{NO}_3)$, le ligand chlorure n'a pas été déplacé quantitativement et le complexe pentacoordonné $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}$ a été obtenu.

En faisant une réaction semblable avec CdCl_2 et $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})](\text{NO}_3)$ (proportion 1:2) dans le méthanol à reflux, le complexe bis-méthanol $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**3-4**), similaire au composé de zinc **3-2**, est isolé sous forme des cristaux incolores. Le sel $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ réagit aussi directement avec H_2biim (proportion 1:3) dans l'eau chaude, produisant des cristaux incolores de $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**3-5**). Tel que noté pour les complexes de zinc similaires, les ligands CH_3OH ou H_2O sont déplacés facilement. Le pic m/z le plus élevé observé pour les composés **3-4** et **3-5** dans le spectre de masse est dû à l'ion $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)]^+$, tandis que le pic suivant correspond à $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})(\text{Hbiim})]^+$.

Des cristaux jaune clair de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ (**3-3**) sont obtenus quand $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ réagit avec H_2biim dans l'eau chaude (rapport 3:1). Selon Kirchner et Krebs (1), dans les mêmes conditions, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ donne le composé $[\text{Zn}_2(\mu\text{-H}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{biim})_4](\text{ClO}_4)_4$ contenant un biimidazole pontant. Avec Cd, une phase transitoire sous forme d'aiguilles apparaît, qui pourrait contenir une espèce dinucléaire semblable ou, plus probablement, un complexe aqua $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]^+$ ou $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Cette phase se redissout rapidement. Après 10 jours, des cristaux jaune clair de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ (**3-3**) sont apparus. Il s'agit certainement d'un composé très stable, puisque c'est toujours le même composé qui est obtenu, même quand le rapport stœchiométrique $\text{H}_2\text{biim} : \text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ varie de 1 : 3 à 3 : 1. Le pic m/z le plus élevé observé sur le spectre FAB^+ est dû à l'ion $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)]^+$.

Un composé inattendu a été obtenu en faisant réagir $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ avec H_2biim dans l'éthanol chaud (rapport 1:2). Les cristaux jaune clair ont été identifiés par diffraction des rayons X comme étant le complexe tris-chélate $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]_2(\text{SiF}_6)(\text{BF}_4)_2$ (**3-6**) contenant des anions mixtes, l'ion SiF_6^{2-} étant produit par l'attaque de BF_4^- sur les parois du contenant en verre. Le composé **3-6** cristallise avec des molécules de solvant.

3.2 Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR ($4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) de la molécule H_2biim et des complexes de $\text{Zn}(\text{II})$ et de $\text{Cd}(\text{II})$ ont été mesurés à l'état solide (pastilles de KBr ou de CsI). Les fréquences d'absorption et les attributions approximatives sont présentées au tableau 3.1. Les attributions que nous proposons pour les bandes de H_2biim sont basées sur l'étude détaillée des imidazoles faite par Bonsor *et al.* (9) et sur l'analyse de coordonnées normales faite par Tatara *et al.* (10). En principe, un dédoublement des bandes devrait se produire puisque chaque cycle imidazole devrait produire sa propre série des vibrations. Cependant, le dédoublement a été observé seulement dans quelques cas.

Les modes vibrationnels ν , δ et γ du lien C2-H2 de l'imidazole sont maintenant remplacés par des mouvements centrés sur la jonction C2-C2' , dont la plupart sont attendus à des fréquences assez basses, à l'exception du mode $\nu(\text{C2-C2'})$, qui a probablement une contribution significative à la bande forte observée à 1217 cm^{-1} dans H_2biim .

Dans tous nos complexes, H_2biim se coordonne comme un ligand bidentate chélatant et les deux groupements N-H restent inchangés. Les résultats présentés au tableau 3.1 indiquent que la coordination induit divers déplacements, changements d'intensité et séparations de bandes un peu partout dans le spectre. Les modifications systématiques suivantes sont les plus significatives et elles peuvent être utilisées comme diagnostic pour le mode de coordination bidentate-chélate:

Tableau 3.1 Fréquences infrarouges (cm^{-1}) et attributions approximatives pour le biimidazole et les complexes de Cd et Zn.

	BiimH ₂	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
$\nu(\text{O-H})$			3360 ℓ (MeOH)		~ 3400 m, ép (MeOH)	~ 3450 m, ép (H ₂ O)	3510 m (EtOH)
$\nu(\text{C-H})$	3142 f	3142 f					
$\nu(\text{C-H})$	3112 f						
$\nu(\text{N-H})$	~ 2900 F, ℓ	3316 TF, ℓ	3160 TF, ℓ	3320 TF	~ 3220 F	~ 3200 F, ℓ	3310 TF
	1740 f, ℓ	1739 f	1763 f	1719 f	1763 f	1763 m	1733 f
	1680 f, ℓ	1643 m	1685 tf				
$\delta(\text{H}_2\text{O})$						1650 f, ép	
	1580 ép, tf	[1547 f]	1595 tf	1615 f, ℓ	1616 f	1615 m	1630 f
R	1545 F	1526 F 1513 m	1529 F 1513 m	1532 F 1505 m	1547 m 1524 m	1523 F 1505 f	1533 F 1507 m
R	1435 m	1428 F		1424 F			1424 F 1406 m
$\nu_3(\text{NO}_3)$ libre			1380 TF, ℓ		1377 TF, ℓ	1384 TF, ℓ	
$\nu_3(\text{NO}_3)$ coord						~ 1300 ép	
R	1405 F	1384 m, 1365 f		1385 f			1382 f, ép
R	1333 F	1331 f 1312 m	1312 F	1318 m	1334 f		1323 f
$\nu_1 + \nu_4$ (BF ₄)							1287f
$\nu(\text{C2-C2'})$	1217 F	1233 m			1218 m	1220 f	1220 f, ép
R	1143 tf	1178 F	1175 F	1181 f, ép	1173 f	1172 m	1180 m
$\nu_3(\text{ClO}_4)$				1120 TF, ℓ			
$\delta(\text{C}_5\text{N-H})$	1104 F	1125 m	1130 F	1120 F	1119f	1120 m	1120 ép
$\delta(\text{C}_5\text{N-H})$	1072 f	1091 F	1106 F	1093 F	1105 F 1092 F	1093 F	1104 ép
$\nu_1(\text{NO}_3)$ coord						~ 1045 ép	
$\nu_4(\text{BF}_4)$							~ 1050 TF
$\nu(\text{C-OH})$ (MeOH)			1030 F		1028 f, ℓ		
$\nu_3(\text{ClO}_4)$				1032 F			

Tableau 3.1 (suite).

	BiimH ₂	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
$\delta(\text{C,N-H})$	1000 tf	994 m	997 m	997 f, ép	986 f	985 m	989 m
$\delta(\text{C,N-H})$	939 F	936 m	936 m	935 m	940 m	930 f	935 f
R	915 f	925 f		912 m	914 f	920 f	922 f
$\nu_1(\text{ClO}_4)$				912 m			
R	886 F, ℓ	650 F, ℓ					
$\nu(\text{C-C})$ (EtOH)							893 f
$\gamma(\text{N-H})$	840 F, ép 830 f	877 m, 863 f	880 tf 853 f	867 F	887 m 855 ép	862 f 845 f	864 m
$\nu_2(\text{NO}_3)$			825 m		825 f	825 F	
$\gamma(\text{C-H})$	763 m	774 F	765 F	776 F 765 F	761 F	770 ép	762 TF
$\gamma(\text{C-H})$	747 F, 735 m		752 F	742 F	748 F	760 F	740 F, ép
$\nu_3(\text{SiF}_6)$							740 F, ép
$\nu_4(\text{NO}_3)$			710 m		734 F	729 F	
R	689 F	700 m	682 F	678 F	689 m 669 m	667 F	679 F
R	616 tf	622 F	621 tf	626 F	618 f	618 m	621 ép
$\nu_4(\text{ClO}_4)$				615 m			
$\nu_4(\text{BF}_4)$							522 m
Deformation chélate		490 m	494 m	484 f	480 f	483 m	484 f
$\nu_2(\text{ClO}_4)$				470 tf			
$\nu_4(\text{SiF}_6)$							484 f
Deformation chélate		430 f	420 m	425 f	420 f	420 f	425 f
$\nu(\text{Zn-Cl})$		300 F					

ν = élongation, δ = déformation dans le plan, γ = déformation hors plan, R = mode caractéristique du cycle

ℓ = large; F = fort; TF = très fort; m = moyen; f = faible; tf = très faible; ép = épaulement

a) la bande d'élongation N–H forte et large, centrée à $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, se déplace vers des fréquences plus grandes dans les complexes, ce qui peut être attribué à la destruction du réseau de fortes liaisons hydrogène N–H \cdots N présentes dans H₂biim libre, lesquelles sont remplacées par des interactions hydrogène plus faibles;

b) dans l'intervalle $1200\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$, où apparaissent des vibrations $\delta(\text{C–H})$, $\delta(\text{N–H})$ et certains modes du cycle imidazole, les bandes à $1143/1104/1072\text{ cm}^{-1}$ sont déplacées vers $1178/1120/1095\text{ cm}^{-1}$;

c) une absorption très faible à 1000 cm^{-1} , probablement due à un mode de vibration $\delta(\text{C,N–H})$, apparaît clairement à $\sim 990\text{ cm}^{-1}$.

Dans une région exempte d'interférence, deux nouvelles bandes faibles apparaissent à $480\text{--}490$ et 420 cm^{-1} , respectivement. Bien que des vibrations $\nu(\text{M–N})$ puissent se manifester dans cette région (par exemple, à 437 cm^{-1} pour $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (11), ces bandes ont probablement une origine différente dans le cas présent, puisqu'elles restent à la même place pour le composé tétracoordonné $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ et l'espèce hexacoordonnée $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$, malgré le fait qu'un déplacement vers une fréquence plus basse devrait avoir lieu en augmentant le nombre de coordination. En effet, une bande à 300 cm^{-1} a été observée pour $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (11). De plus, il a été suggéré que les vibrations $\nu(\text{Zn–N})$ se trouvent à $\sim 225\text{ cm}^{-1}$ pour ZnCl_2py_2 (12, 13), 255 et 239 cm^{-1} pour $\text{ZnCl}_2(\text{imidazole})_2$ (14) et 271 cm^{-1} pour $[\text{Zn}(\text{imidazole})_4]^{2+}$ (15). Les bandes que nous avons observées pour nos complexes résultent probablement des modes de basse fréquence impliquant principalement des mouvements de torsion et/ou de déformation autour du lien central C2–C2', dont l'énergie est augmentée dans l'arrangement rigide résultant de la fermeture du cycle chélate. Ces modes pourraient impliquer un certain mouvement d'élongation M–N, qui ne devrait cependant pas être prédominant, puisque les bandes apparaissent à la même place pour les composés de Cd.

Une bande bien définie est observée à 300 cm^{-1} pour $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ (**3-1**), mais pas pour les autres composés. Elle est assignée à un mode $\nu(\text{Zn–Cl})$. Les bandes

$\nu(\text{Zn-Cl})$ ont été observées à 329 et 296 cm^{-1} pour ZnCl_2py_2 (12, 13), à 304 et 291 cm^{-1} pour $\text{ZnCl}_2(\text{imidazole})_2$ (14) et à $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ pour $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (11).

Nos études cristallographiques des cristaux **3-2** et **3-4** (voir ci-après) montrent que les complexes sont de type *trans*- $[\text{M}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$. La présence du méthanol coordonné est mise en évidence par la bande caractéristique $\nu(\text{C-OH})$ à 1030 cm^{-1} . La bande $\nu(\text{O-H})$ apparaît à une énergie relativement basse (3360 cm^{-1}), qui confirme que la molécule de méthanol participe à la formation de liaisons hydrogène. Les autres bandes de CH_3OH sont plus faibles et/ou masquées par les vibrations du ligand H_2biim .

Dans les complexes **3-2** et **3-4**, les anions NO_3^- ne sont pas coordonnés et selon la symétrie idéalisée D_{3h} , trois vibrations sont actives en infrarouge. Tel qu'attendu, les modes ν_3 et ν_2 sont observés respectivement à ~ 1380 et 830 cm^{-1} (11). La bande faible ν_4 , qui devrait apparaître près de 710 cm^{-1} (11), ne peut pas être identifiée avec certitude, parce que H_2biim possède une bande forte dans la même région. Le complexe $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (**3-5**) contient un ion NO_3^- libre et un ligand NO_3^- coordonné d'une façon monodentate. Pour l'anion libre, les bandes sont observées aux positions notées ci-dessus. En diminuant la symétrie à C_{2v} dans le nitrate monodentate, le mode ν_1 (1060 cm^{-1}), actif en Raman, devrait devenir actif en IR, tandis que les modes dégénérés ν_3 et ν_4 devraient se scinder en deux composantes actives en IR. Nous retrouvons en effet certaines de ces composantes dans le spectre. Un épaulement à 1045 cm^{-1} sur la bande forte du ligand à 1093 cm^{-1} est probablement dû à la vibration ν_1 . La bande forte à 1384 cm^{-1} (ν_3 de NO_3^- libre) est très large et comprend une nouvelle contribution à $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3 de NO_3^- coordonné). L'autre composante dérivée de la bande ν_3 apparaîtrait normalement à $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, où H_2biim a une bande forte. La présence du ligand aqua dans le complexe **3-5** est confirmée par les bandes à 3450 cm^{-1} (ν) et $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ (δ).

Les deux ligands ClO_4^- sont coordonnés d'une façon monodentate dans $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ (**3-3**). Les ions libres en symétrie T_d produisent seulement deux

absorptions actives en IR : une bande très forte à 1120 cm^{-1} (v_3) et une autre relativement faible à $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ (v_4). Diverses caractéristiques dans le spectre de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ (**3-3**) sont compatibles avec une réduction de la symétrie des ligands ClO_4^- de T_d à C_{3v} dans le complexe (11, 16). La division du mode v_3 produit une nouvelle bande à 1032 cm^{-1} , en plus de l'absorption très forte à $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$. Le mode v_1 devenu actif en IR produit une bande relativement forte à 912 cm^{-1} , où H_2biim ne présente normalement qu'un seul mode de vibration très faible dû au cycle. Une bande très faible à 470 cm^{-1} correspond sans doute à la vibration v_2 (inactive pour l'ion libre). Le mode v_4 correspond probablement à une des bandes autour de 620 cm^{-1} , où un mode caractéristique du cycle du ligand apparaît également (15).

L'étude cristallographique du complexe **3-6** a indiqué une composition $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]_2(\text{SiF}_6)(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. L'éthanol présent dans le réseau produit diverses bandes caractéristiques. Le mode d'élongation O–H apparaît à 3510 cm^{-1} et la fréquence relativement haute indique que l'éthanol n'est pas coordonné (4). La vibration d'élongation C–OH à $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ est masquée par une bande forte de BF_4^- , mais une bande faible est détectée pour la vibration $\nu(\text{C}–\text{C})$ à 893 cm^{-1} (17). Tel qu'attendu, l'ion tétraédrique BF_4^- produit des bandes à ~ 1050 (v_3) et 522 cm^{-1} (v_4) (11, 18). L'ion octaédrique SiF_6^{2-} devrait présenter deux modes de vibration actifs en IR à 741 (v_3) et 483 cm^{-1} (v_4) respectivement (11), mais elles coïncident avec certaines vibrations du ligand H_2biim .

3.3 Structures cristallines des composés de Zn(II)

Le cristal **3-1** contient la molécule $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ illustrée à la figure 3.1. Le métal a une coordination tétraédrique déformée N_2Cl_2 , consistant en deux ligands chlorures et un ligand neutre H_2biim bidentate formant un chélate.

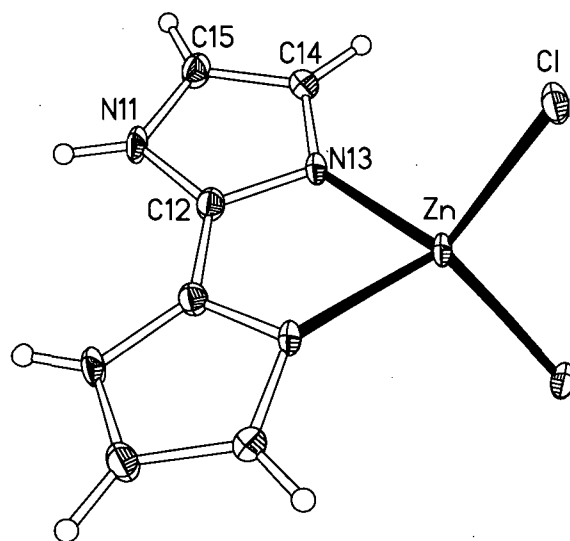


Figure 3.1. Dessin ORTEP de la molécule $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ (**3-1**). Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%.

Les longueurs de liaisons et les angles sont réunis au tableau 3.2. Les distances Zn–Cl (2,252(7) Å) sont égales à celles trouvées dans le complexe tétraédrique $\text{ZnCl}_2(\text{imidazole})_2$ (2,258(3) et 2,239(3) Å) (19), tandis que les liens Zn–N sont légèrement plus longs (2,064(3) Å *versus* 1,995(11) et 2,020(11) Å). Dans le composé $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{bim})_2]\text{Cl}$, de géométrie pyramide carrée, le lien Zn–Cl (axial) est le même (2,262(2) Å), mais les liens Zn–N (base) sont plus longs (2,117(4)–2,191(4) Å) (8). Pour le cristal **3-1**, la principale distorsion du tétraèdre résulte du cycle chélate. L’angle chélate N–Zn–N (81,8(2)°) est loin de la valeur tétraédrique idéale, bien qu’il soit beaucoup plus grand que l’angle chélate idéal (41°) calculé par Thummel (20), à partir de la structure normale de H_2biim et de la longueur d’une liaison Zn–N standard. Ce petit angle N–Zn–N devrait entraîner une augmentation des autres angles autour de l’atome de Zn. L’angle Cl–Zn–Cl (109,8(2)°) et deux des quatre angles N–Zn–Cl (109,0(2)°) sont normaux, tandis que les deux autres (123,0(2)°) montrent une grande déviation par rapport à la valeur tétraédrique idéale. Ce motif est la conséquence de l’angle dièdre de 78,2(2)° entre le plan Cl–Zn–Cl et celui du cycle chélate, qui devrait idéalement être de 90°.

Tableau 3.2 Distances (Å) et angles (°) pour les complexes de zinc **3-1** et **3-2**.

	3-1	3-2	
Zn–N13	2,064(3)	2,185(2)	Zn–N13
Zn–Cl	2,252(7)	2,105(2)	Zn–N23
		2,168(2)	Zn–O1
N11...Cl	3,290(4)	2,834(3)	N11...O11
		2,813(3)	N21...O13
		2,728(3)	O1...O12 ⁱ
N13–Zn–N13 ⁱ	81,8(2)	79,88(8)	N13–Zn–N23
N13–Zn–Cl	109,0(2)	100,12(8)	N13–Zn–N23 ⁱⁱ
N13 ⁱ –Zn–Cl	123,0(2)	180,00	N13–Zn–N13 ⁱⁱ
Cl–Zn–Cl ⁱ	109,8(2)	91,65(9)	N13–Zn–O1
		90,93(9)	N23–Zn–O1
		180,00	O1–Zn–O1 ⁱⁱ
		88,35(9)	O1–Zn–N13 ⁱⁱ
		89,07(9)	O1–Zn–N23 ⁱⁱ
Zn–N13–C12	111,2(3)	110,3(2) (moy.)	C2–N3–Zn
Zn–N13–C14	142,2(3)	143,6(2) (moy.)	C4–N3–Zn
C12 ⁱ –C12–N11	130,9(2)	129,4(2) (moy.)	C2'–C2–N1
C12 ⁱ –C12–N13	117,7(2)	119,7(2) (moy.)	C2'–C2–N3
N11–H11...Cl ^{iv}	142,2	175	N11–H11...O11
		164	N21–H21...O13
		168	O1–H1...O12 ⁱⁱⁱ
N11–C12–C12 ⁱ –N11 ⁱ	11,1(10)	5,5(5)	N1–C2–C2'–N1'
N13–C12–C12 ⁱ –N13 ⁱ	8,2(8)	4,4(4)	N3–C2–C2'–N3'

Opérations de symétrie: (i) $-x+1, y, -z+3/2$; (ii) $-x, 2-y, 1-z$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $x, y+1, z$.

Les distances et les angles à l'intérieur des deux cycles aromatiques du ligand H₂biim sont près des valeurs déterminées pour H₂biim (21) et Me₂biim (22) libres. Cependant, la fermeture du cycle chélate exige que les deux atomes donneurs N se rapprochent l'un de l'autre, ce qui introduit une importante distorsion des angles externes et internes à la jonction du cycle. La tension est mise en évidence par les angles C12'-C12-N13 (117,7(2)°) et Zn-N13-C12 (111,2(3)°), qui sont beaucoup plus petits que les angles externes C12'-C12-N11 (130,9(2)°) et Zn-N13-C14 (142,2(3)°). Tous ces angles sont loin de la valeur idéale de ~126°.

Malgré cette importante tension, les deux cycles imidazole restent presque coplanaires, les angles de torsion N11-C12-C12'-N11' et N13-C12-C12'-N13' étant de 11(1) et 8(1)° respectivement. La délocalisation par résonance, qui est favorisée dans un arrangement plan, contribue sans doute à la stabilisation de ces systèmes.

Les molécules Zn(H₂biim)Cl₂ forment des chaînes infinies le long de l'axe *b*, établies au moyen de deux liens hydrogène N11-H...Cl équivalents par symétrie (Figure 3.2). Les distances Cl...N (3,290(4) Å) sont dans l'intervalle accepté (2,91-3,53 Å) (23), mais cette attraction est relativement faible, puisque les atomes de Cl ne sont pas près du plan du ligand H₂biim et le segment N-H...Cl dévie sensiblement de la linéarité (142,2°). Les chaînes adjacentes dans la direction *c* sont reliées par l'axe 2₁ et ainsi déplacées de *b*/2 l'une par rapport à l'autre. Elles définissent des couches parallèles à la face *bc* de la maille à *x* = ¼ et ¾, où les interactions entre les chaînes impliquent principalement des contacts courts C-H...Cl de ~2,90 Å. La cohésion entre ces couches est assurée par des contacts de van der Waals normaux. Un faible désordre a été détecté dans cette structure, alors que 10% des molécules sont orientées dans la direction opposée le long de la chaîne.

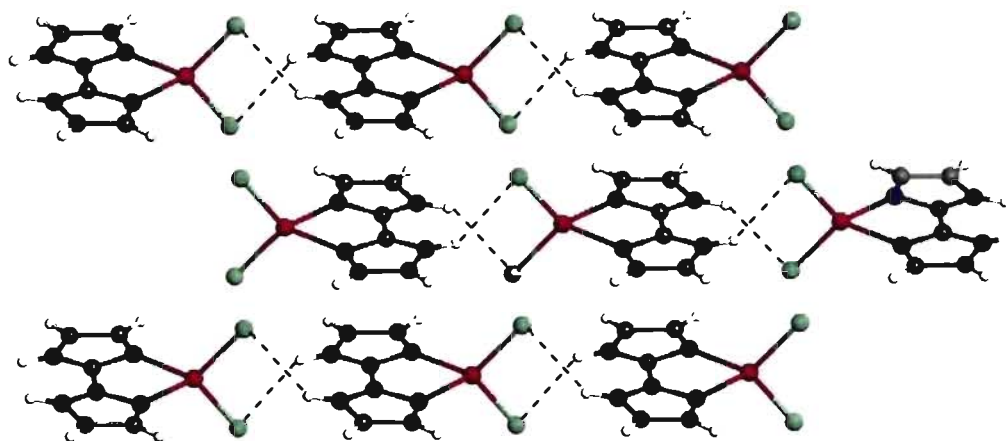


Figure 3.2. Chaînes de molécules $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$ (**3-1**) orientées selon la direction b , qui définissent des couches parallèles au plan bc . Les lignes pointillés indiquent les liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$.

Le cristal **3-2** contient des cations complexes *trans*- $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$ et des anions nitrate (Figure 3.3), qui sont auto-assemblés *via* des liaisons hydrogène (Figure 3.4). La géométrie de coordination du centre $\text{Zn}(\text{II})$ correspond à un octaèdre déformé. L'atome de Zn se trouve sur un centre d'inversion cristallographique et il est coordonné à deux ligands H_2biim bidentates. Les deux sites *trans* restants sont occupés par des ligands CH_3OH . Une coordination semblable a été rapportée pour le complexe aqua $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ (**2**).

Les détails sur la sphère de coordination sont donnés au tableau 3.2, ainsi que d'autres distances et angles pertinents. La déformation de la géométrie idéale autour du Zn résulte des petits angles chélates $\text{N13}-\text{Zn}-\text{N23}$ ($79,88(8)^\circ$) des ligands H_2biim . Cet angle est $\sim 2^\circ$ plus petit que celui du composé **3-1**, mais semblable à ceux trouvés pour le complexe di-aqua $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ (octaédrique) (**2**) et les composés $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}$ (pyramide carrée) (**8**) et $[\text{Zn}_2(\mu\text{-H}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{biim})_4](\text{ClO}_4)_4$ (bipyramide trigonale) (**1**).

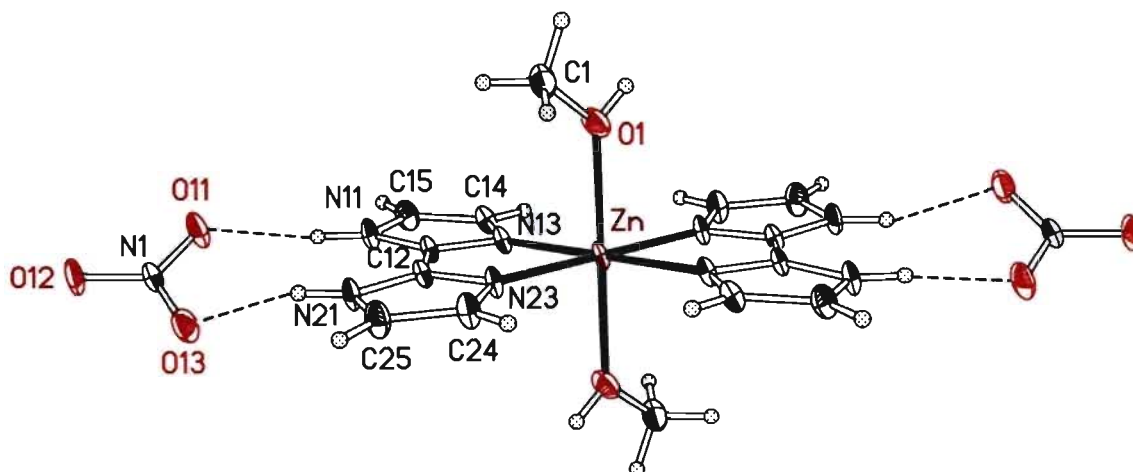


Figure 3.3. Dessin ORTEP du motif $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**3-2**). L'atome de Zn occupe un centre d'inversion cristallographique. Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%.

La longueur moyenne des liaisons Zn–N est 2,145(2) Å, proche de la moyenne rapportée pour $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (2,154 Å) (2). Cependant, dans les deux cas, une différence de ~0,08 Å est observée entre les deux liens Zn–N d'un ligand donné. Des valeurs semblables (2,117(4)–2,181(4) Å) sont observées pour le complexe $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{bim})_2]\text{Cl}$ (8). Des différences importantes ont déjà été trouvées dans les composés de géométrie bipyramide trigonale $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{HCO}_2)](\text{ClO}_4)$ et $[\text{Zn}_2(\mu\text{-H}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{biim})_4](\text{ClO}_4)_4$ (1), mais dans ces deux cas, elles peuvent être expliquées par la force différente des liaisons axiales et équatoriales.

Le composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ récemment rapporté (24a) a été décrit comme une pyramide à base carrée. Selon l'indice de trigonalité $\tau = (172,5 - 138,0)/60 = 0,58$ (24a et b), les angles de liaisons situent cette molécule légèrement du côté de la bipyramide trigonale ($\tau = 1$ pour la bipyramide trigonale et 0 pour la pyramide à base carrée). La description en fonction de la bipyramide trigonale permettrait également d'expliquer pourquoi les liens Zn–N3 (axiaux) sont 0,09 Å plus longs que les liens Zn–N1 (équatoriaux). Dans le cas présent, ces différences proviennent probablement d'effets stériques d'empilement. Le lien Zn–O (méthanol) de 2,168(2) Å est légèrement

plus long que le lien Zn–OH₂ (2,150(3) Å) du composé di-aqua. Les angles O–Zn–N (91,65(9)° et 90,93(9)°) sont près de la valeur idéale et l'angle O1–Zn–O1' est 180° par symétrie. La plus importante distorsion se situe dans le plan des quatre atomes N, où les angles N13–Zn–N23' et N23–Zn–N13' sont de 100,12(8)°, afin de compenser le fait que les angles chélates sont petits.

La géométrie de H₂biim et les distorsions observées lors de sa coordination sont semblables à celles discutées ci-dessus pour le composé **3-1**. Les deux cycles sont presque coplanaires, comme le montrent les valeurs des angles de torsion N1–C2–C2'–N1' et N3–C2–C2'–N3' de 5,5(5)° et 4,4(4)°, respectivement.

Une caractéristique intéressante de cette structure est la présence d'un système étendu de liaisons hydrogène. Les complexes cationiques sont liés les uns aux autres par les ions nitrates et ils forment des chaînes infinies le long de l'axe *b* (Figure 3.4). Les groupements N11–H et N21–H de chaque ligand H₂biim forment des liens hydrogène avec deux atomes O d'un ion NO₃[–] et génèrent localement des motifs [Zn(H₂biim)₂(CH₃OH)₂](NO₃)₂ (Figure 3.3). Ces liens hydrogène sont assez forts, puisque le segment N–H...O est presque linéaire (~169°) et la séparation N...O est proche de la valeur typique de 2,82 Å (23). Un motif local semblable est trouvé dans [Zn(H₂biim)₂(H₂O)₂](OAc)₂ (2), où les séparations N...O sont un peu plus courtes (~2,7 Å) et se situent près de la limite inférieure de l'intervalle accepté (23).

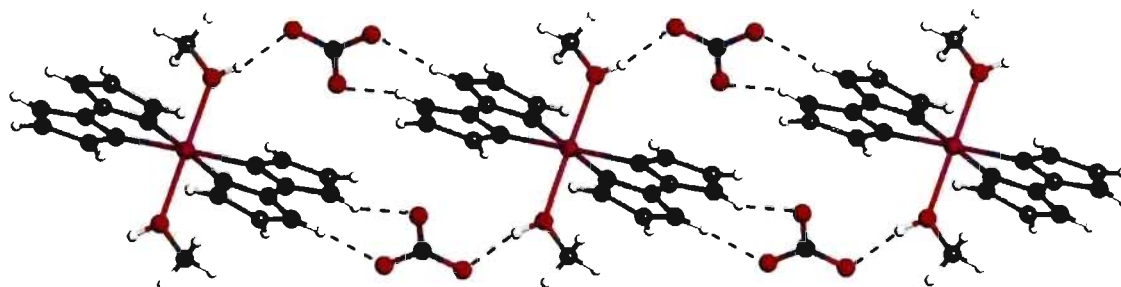


Figure 3.4. Chaînes d'ions [Zn(H₂biim)₂(CH₃OH)₂]²⁺ et NO₃[–] selon l'axe *b* du cristal **3-2**. Les lignes pointillées correspondent aux liaisons hydrogène.

Ainsi, l'ion nitrate est un accepteur de liaison hydrogène moins efficace que l'ion carboxylate, tel que prévu d'après leur caractère acido-basique. Cependant, contrairement à l'acétate, l'anion nitrate contient un troisième atome O, qui agit comme un accepteur de lien hydrogène d'un ligand méthanol appartenant à une molécule adjacente, générant ainsi la chaîne infinie montrée à la figure 3.4. La distance O1...O12 est de 2,728(3) Å et l'angle O-H...O de 168°. Cette paire complémentaire de liens hydrogène assure la connexion entre les molécules consécutives le long de la chaîne. Les principales interactions entre les chaînes sont des contacts courts de 2,52 Å entre un atome d'oxygène du nitrate et l'hydrogène attaché à l'atome C4. Les autres interactions sont des contacts de van der Waals normaux et aucune interaction π - π "stacking" appréciable entre les ligands H₂biim ne se produit dans les deux cristaux de Zn(II) examinés ici.

3.4 Structures cristallines des complexes bis-chélates de Cd(II)

Le cristal **3-3** contient des molécules neutres Cd(H₂biim)₂(ClO₄)₂ illustrées à la figure 3.5, tandis que les complexes **3-4** et **3-5** sont cationiques. Le composé **3-4** a la même stœchiométrie que le composé correspondant de Zn (**3-2**) décrit ci-dessus. Il est constitué de cations [Cd(H₂biim)₂(CH₃OH)₂]²⁺ et d'anions NO₃⁻ (Figure 3.6), mais il n'est pas isostructural avec **3-2**. Le cristal **3-5** est le sel NO₃⁻ du cation [Cd(H₂biim)₂(NO₃)(H₂O)]⁺ (Figure 3.7), dans lequel il y a des espèces NO₃⁻ libres et d'autres coordonnées. Ce dernier composé contient quatre motifs indépendants par maille élémentaire, mais les cations [Cd(H₂biim)₂(NO₃)(H₂O)]⁺ ont des structures très semblables et les données géométriques moyennes seront discutées.

Ces trois composés octaédriques contiennent chacun deux ligands H₂biim bidentates chélatants liés au centre Cd(II), ainsi que deux ligands oxygénés monodentates en position trans l'un par rapport à l'autre. Ces donneurs d'oxygène sont deux ligands perchlorato dans **3-3**, deux ligands méthanol dans **3-4** et un ligand aqua et un ligand nitrato dans **3-5**. Les trois complexes adoptent la même géométrie trans.

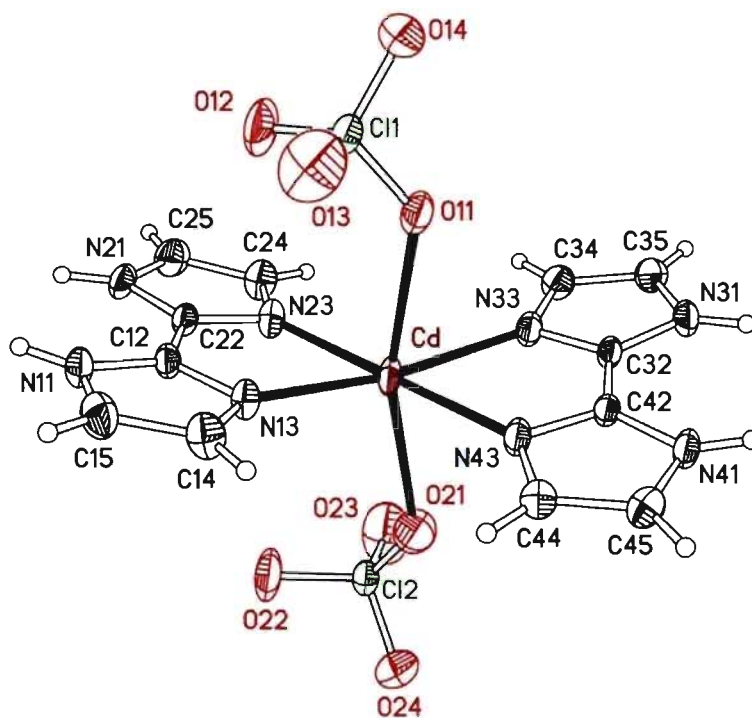


Figure 3.5. Dessin ORTEP de la molécule $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ (**3-3**). Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%.

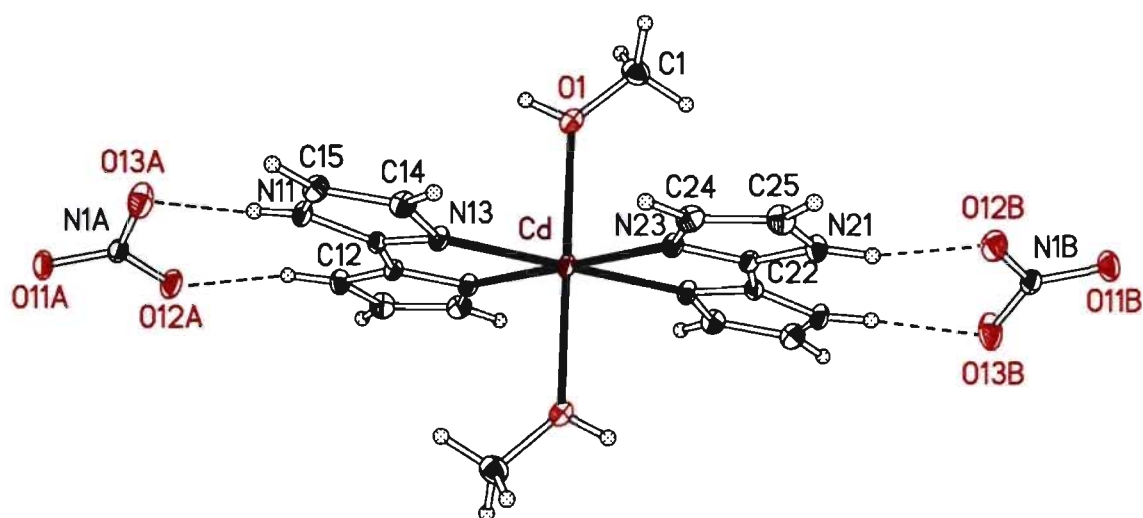


Figure 3.6. Dessin ORTEP du cation $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$ et des anions NO_3^- dans le cristal **3-4**. Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%.

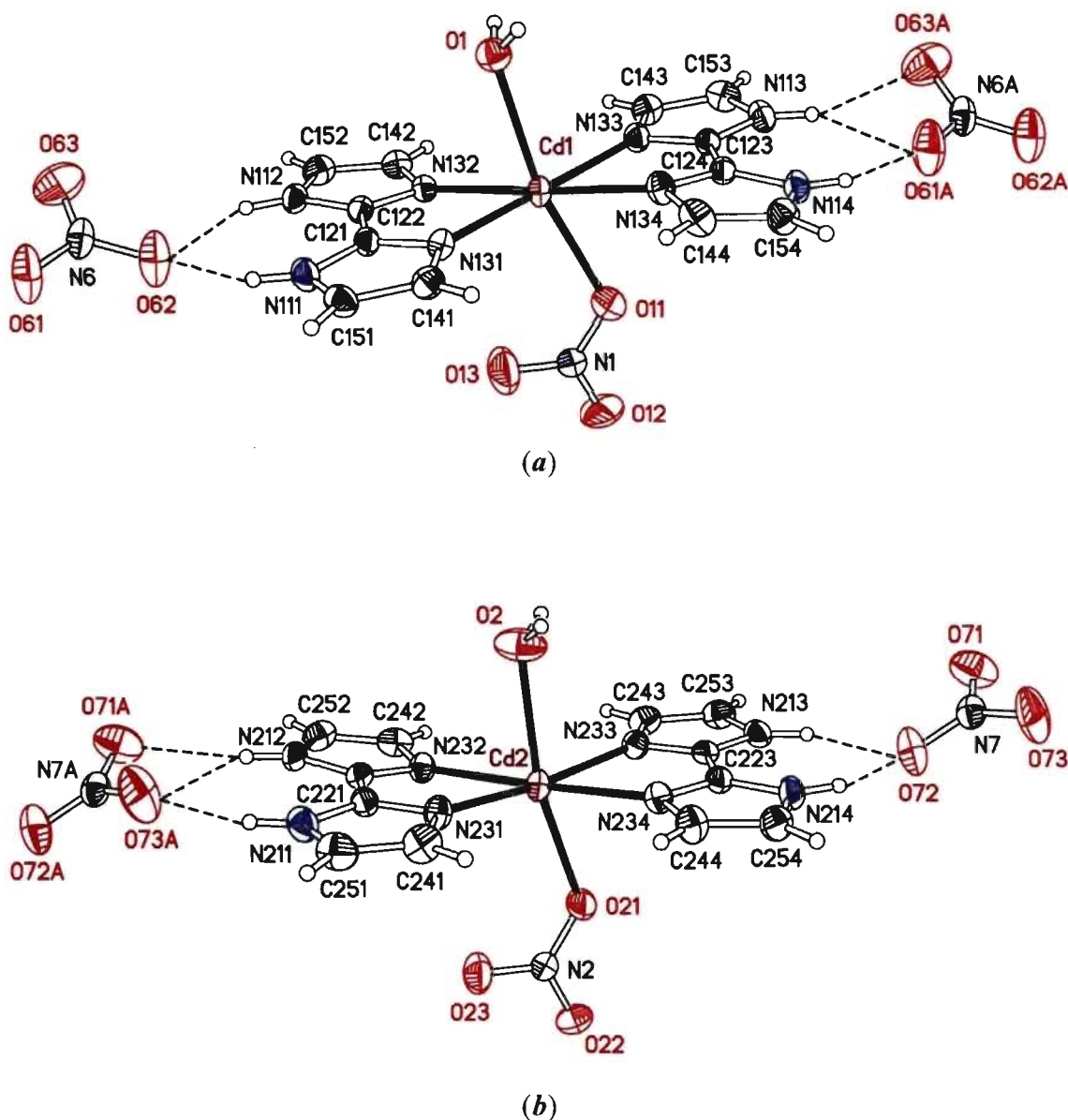


Figure 3.7. Dessin ORTEP des cations $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ et des anions NO_3^- dans le cristal 3-5. Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%. Dans la molécule (a), le ligand nitrato est tourné vers le contre-ion nitrate qui forme des liens hydrogène par un seul atome d'oxygène (O62), tandis que dans les trois autres molécules indépendantes, il est penché en direction opposée (b).

Les longueurs de liaison et des angles pertinents sont présentés au tableau 3.3. Les liens Cd–O dans **3-4** (2,363(3) Å, méthanol) et **3-5** (2,410(5) Å, H₂O et 2,381(6) Å, nitrate) se comparent bien avec ceux trouvés pour les ligands aqua ou carboxylato de complexes similaires (25). Les liaisons Cd–OCIO₃ dans **3-3** (2,447(4) et 2,619(3) Å) sont plus longues, ce qui reflète la faible capacité de coordination du ligand perchlorato. Les liens Cd–N ont une moyenne de 2,285(3) Å pour **3-3**, 2,319(2) Å pour **3-4** et 2,316(5) Å pour **3-5**. Ces valeurs sont légèrement au-dessous de celles déterminées pour [CdBr₂(H₂biim)]_n (2,337(9) Å) (6), mais elle sont dans l'intervalle (2,280-2,324 Å) publié pour divers composés contenant des ligands carboxylato (25).

La géométrie autour du centre Cd(II) dans les trois composés est un octaèdre déformé, dans lequel les principales déviations sont dues aux petits angles chélates N–Cd–N de H₂biim coordonné. Les angles moyens (75,2(1)° pour **3-3**, 74,9(1)° pour **3-4** et 74,8(2)° pour **3-5**) sont environ 7° plus petits que ceux trouvés dans les composés de Zn(II), ce qui résulte du fait que les liens Cd–N sont plus longs que les liens Zn–N. Ces petits angles chélates sont compensés par les angles N–Cd–N cis non-chélatants relativement grands (~105°). Les angles N–Cd–N trans varient entre 169° et 178°, excepté dans le cristal **3-4**, où le centre d'inversion cristallographique impose un arrangement N–Cd–N parfaitement linéaire. Les angles trans O–Cd–O sont de 161,7(1)°, 180° et 167,0(2)° pour les cristaux **3-3**, **3-4** et **3-5**, respectivement.

La géométrie du ligand H₂biim et le modèle de distorsion discutés ci-dessus pour les composés de Zn(II) s'appliquent aussi aux complexes de Cd(II). Pour les ligands perchlorato dans le cristal **3-3**, le lien Cl–O avec l'oxygène lié au métal est 1,438(3) Å, tandis que les autres sont légèrement plus courts (moyenne 1,413(3) Å). De plus, les angles O–Cl–O impliquant les oxygènes coordonnés sont légèrement plus petits (moyenne 108,8°) que les autres (moyenne 110,1°). Ces résultats sont compatibles avec un caractère multiple plus grand pour les liens Cl–O impliquant des oxygènes non coordonnés.

Tableau 3.3 Distances (Å) et angles (°) pour les complexes de cadmium 3-3 à 3-6.

	3-3	3-4	3-5 ^a	3-6
Cd–N3	2,272(3)	2,289(2)	2,306(5)	2,301(2)
Cd–N3	2,283(3)	2,348(2)	2,292(5)	2,427(2)
Cd–N3	2,289(3)	–	2,323(5)	–
Cd–N3	2,295(2)	–	2,344(5)	–
Cd–O	2,619(3) (ClO ₄)	2,363(3) (MeOH)	2,410(5) (H ₂ O)	–
Cd–O	2,447(4) (ClO ₄)		2,381(6) (NO ₃)	
N11...O	2,829(4) (ClO ₄)	2,786(3) (NO ₃)	2,882(9)	–
N21...O	2,874(4) (ClO ₄)	2,817(3) (NO ₃)	2,810(9)	–
N31...O	2,967(4) (ClO ₄)	–	2,977(9)	–
N41...O	3,124(4) (ClO ₄)	–	2,962(8)	–
O(nitrate)...O		2,775(3) (MeOH)	2,773(8) (H ₂ O)	–
O(nitrate)...O		–	2,960(8) (H ₂ O)	–
N11...F		–	–	2,959(3)
N21...F	–	–	–	2,838(3)
N3–Cd–N3 (moy. chélate)	75,19(11)	74,93(8)	74,80(17)	72,35(7)
N3–Cd–N3 (moy. non-chélate)	104,70(10)	105,02(7)	105,14(17)	82,64(8), 93,94(7), 108,69(5)
trans-N3–Cd–N3 (moy.)	173,7(1)	180	175,9(2)	155,0(1)
O–Cd–O	161,7(1)	180	167,0(2)	
C2–N3–Cd (moy.)	112,0(2)	111,4(2)	111,9(4)	112,7(2)
C4–N3–Cd (moy.)	141,7(2)	142,3(2)	142,3(4)	140,7(2)
N3–C2–C2' (moy.)	120,3(2)	121,0(2)	121,2(5)	120,7(2)
N1–C2–C2' (moy.)	129,1(3)	127,9(2)	127,9(5)	128,6(2)

Tableau 3.3 (suite).

	3-3	3-4	3-5^a	3-6
N11–H···O	153,6 (ClO ₄)	167,3 (NO ₃)	153,3	–
N21–H···O	151,8 (ClO ₄)	168,3 (NO ₃)	155,5	–
N31–H···O	156,1 (ClO ₄)	–	156,4	–
N41–H···O	148,6 (ClO ₄)	–	158,2	–
O–H···O(nitrate)		160,1 (MeOH)	169,4 (H ₂ O)	–
O–H···O(nitrate)		–	162,0 (H ₂ O)	–
N11–H···F		–	–	146,6
N21–H···F		–	–	155,6
N11–C12–C22–N21	1,5(5)	7,7(4)	6,7(10)	7,4(4)
N13–C12–C22–N23	0,7(4)	5,9(3)	3,8(8)	6,2(4)
N31–C32–C42–N41	3,3(5)		7,7(9)	
N33–C32–C42–N43	3,0(4)		6,1(9)	

^a Il y a quatre molécules dans l'unité asymétrique. Ces données correspondent à la molécule centrée sur Cd1. Les autres ont des distances et des angles similaires, excepté la molécule centrée sur Cd4, pour laquelle la distance Cd–O(nitrato) est 2,607(10) Å.

L'empilement dans ces complexes est contrôlé par la capacité du ligand H₂biim à former des liaisons hydrogène avec les contre-ions ou les ligands liés au métal par l'oxygène. Dans le composé **3-3**, les molécules Cd(H₂biim)₂(ClO₄)₂ forment des chaînes infinies le long de l'axe *a* (Figure 3.8). Ce sont les liaisons hydrogène impliquant les groupements N–H des deux ligands H₂biim et les atomes O des deux ligands perchlorato qui assurent cet enchaînement. Les molécules consécutives le long de la chaîne sont reliées par un centre d'inversion cristallographique et il y a deux sortes de connexions. Dans un cas, l'oxygène non coordonné O22 du ligand perchlorato agit comme accepteur pour les deux groupements N–H d'un ligand H₂biim: les distances N···O (2,829(4) et 2,874(4) Å, l'intervalle accepté étant 2,6-3,2 Å (23)) et les angles N–H···O (~152°) correspondent à des liens hydrogène assez forts. L'autre interaction

implique un oxygène coordonné O11 et la liaison hydrogène est plus faible ($N\cdots O = 2,967$ et $3,124$ Å, $N-H\cdots O = 156$ et 149°). Les chaînes interagissent par des contacts de van der Waals, en particulier certains contacts relativement courts entre les oxygènes des ligands perchlorato et les hydrogènes C-H.

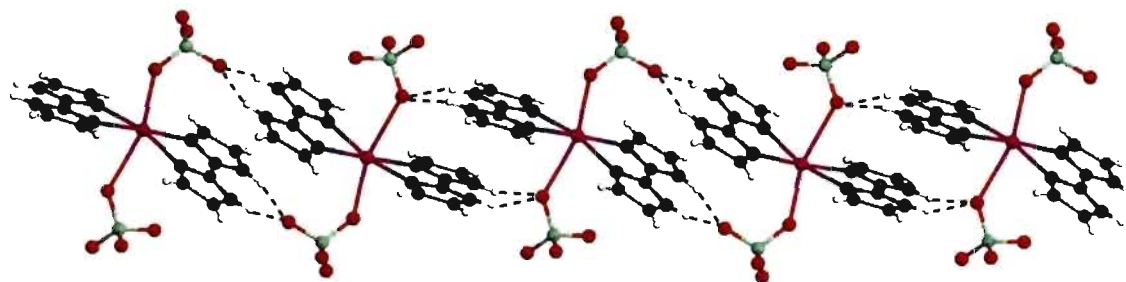


Figure 3.8. Chaînes de $Cd(H_2biim)_2(ClO_4)_2$ selon l'axe a dans le cristal **3-3**. Les lignes pointillées correspondent aux liaisons hydrogène.

Dans le composé $[Cd(H_2biim)_2(CH_3OH)_2](NO_3)_2$ (**3-4**), un anion nitrate forme deux liaisons hydrogène $N-H\cdots O$ fortes ($N\cdots O = 2,786(3)$ et $2,817(3)$ Å, $N-H\cdots O = 168^\circ$) avec chaque ligand H_2biim (Figure 3.6). De plus, chaque ion nitrate forme un lien hydrogène avec une molécule de méthanol coordonnée (Figure 3.9), avec une séparation $O\cdots O$ courte ($2,78$ Å) et un segment $O-H\cdots O$ près de la linéarité (160°). Il y a un motif semblable dans le composé de zinc correspondant **3-2**. Les complexes de cadmium et de zinc diffèrent par l'organisation à longue distance dans le cristal. Dans le composé de zinc, une chaîne est générée en liant les molécules consécutives par une paire de liens hydrogène complémentaires impliquant deux ions nitrate et deux ligands méthanol. Dans le cas présent, les nitrates lient les cations $[Cd(H_2biim)_2(CH_3OH)_2]^{2+}$ et génèrent une couche parallèle au plan bc . Entre ces couches il y a des contacts de van der Waals, y compris quelques interactions $C-H\cdots O$ relativement courtes.

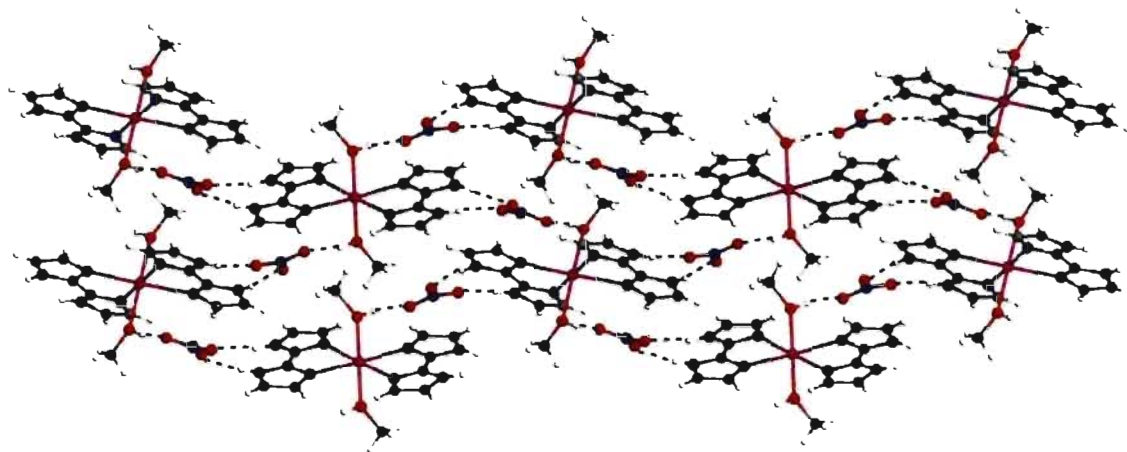


Figure 3.9. Couche parallèle au plan *bc* dans le composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**3-4**). Les lignes pointillées correspondent aux liaisons hydrogène.

Dans le composé **3-5**, tous les cations complexes sont de type *trans*- $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$, mais la maille élémentaire contient quatre molécules indépendantes. Dans tous les cas, les groupements N–H des deux ligands H_2biim participent à des liaisons hydrogène avec des anions NO_3^- . Comme l'indique la figure 3.7, les deux groupements N–H de l'un des ligands H_2biim forment des liens hydrogène de force égale avec un même oxygène du nitrate ($\text{N}\cdots\text{O} = 2,81\text{-}2,93 \text{ \AA}$, $\text{N-H}\cdots\text{O} = 153\text{-}159^\circ$). De l'autre côté, un groupement N–H forme un lien hydrogène normal $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ($\text{N}\cdots\text{O} = 2,96\text{-}3,03 \text{ \AA}$, $\text{N-H}\cdots\text{O} = 146\text{-}158^\circ$), tandis que l'autre groupement N–H forme un lien hydrogène bifurqué ($\text{N}\cdots\text{O} = 2,97\text{-}3,05 \text{ \AA}$, $\text{N-H}\cdots\text{O} = 147\text{-}156^\circ$). Les contre-ions nitrate lient les cations $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ en rubans infinis parallèles à l'axe *c*, dans lesquels les ligands H_2biim sont presque coplanaires (Figure 3.10).

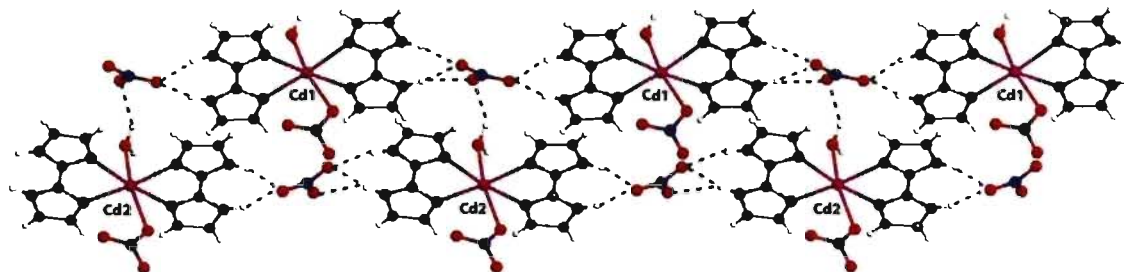


Figure 3.10. Rubans selon l'axe c dans le complexe $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (3-5). Seulement les molécules centrées sur les atomes Cd1 et Cd2 sont représentées. Les lignes pointillées indiquent les liaisons hydrogène.

Pour un ruban donné, toutes les molécules sont équivalentes par symétrie. Dans le cas du ruban contenant l'atome Cd1, le nitrate coordonné est orienté vers le ligand H_2biim formant des liens hydrogène avec un seul oxygène, tandis que dans les trois autres cas, il est orienté vers les liens hydrogène bifurqués (Figure 3.7). Un agencement en alternance de rubans contenant les atomes Cd1 et de rubans contenant les atomes Cd2 définit des couches parallèles au plan ac à $y \approx 0,35$. Des couches similaires à $y \approx 0,65$ sont formées en alternant les rubans Cd3 avec les rubans Cd4. La cohésion à l'intérieur et entre les couches est réalisée principalement par des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène du ligand aqua et les atomes d'oxygène des nitrates coordonnés. Les interactions intra-couche impliquent les contre-ions nitrates ($\text{O} \cdots \text{O} = 2,73\text{-}2,88 \text{ \AA}$), alors que les ligands nitrato participent à des liens inter-couche ($\text{O} \cdots \text{O} = 2,81\text{-}3,01 \text{ \AA}$).

3.5 Structure cristalline du complexe tris-chélate de Cd(II)

Le composé 3-6 appartient à une catégorie différente, puisqu'il est constitué de cations complexes $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ accompagnés d'anions BF_4^- et SiF_6^{2-} . Les ions SiF_6^{2-} se sont formés par la réaction de BF_4^- avec le récipient en verre. L'atome de Cd placé sur un axe de rotation 3 est entouré d'un octaèdre déformé de six atomes d'azote

provenant de trois ligands H_2biim chélatants (Figure 3.11). Les distances et les angles les plus pertinents sont présentés au tableau 3.3.

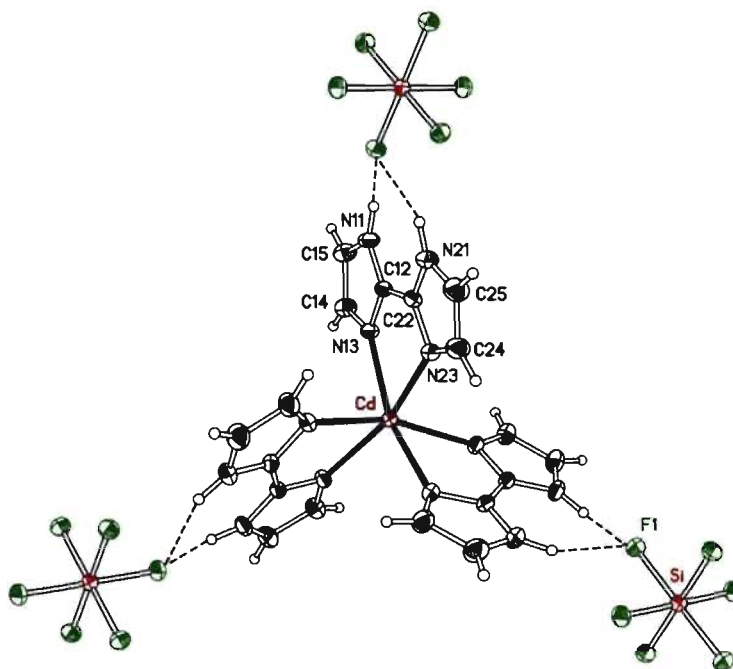


Figure 3.11. Dessin ORTEP du cation $[Cd(H_2biim)_3]^{2+}$ et des anions SiF_6^{2-} dans le cristal **3-6**. Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%. Les atomes Cd et Si se trouvent sur des axes cristallographiques 3.

Un encombrement stérique appréciable est reflété par l'angle chélate de $72,35(7)^\circ$, qui est $\sim 2,7^\circ$ plus petit que dans les composés bis-chélates de cadmium décrits ci-dessus. Les angles N–Cd–N cis non-chélates varient de $82,64(8)$ à $108,69(5)^\circ$, tandis que les liens mutuellement trans sont assez loin de la linéarité ($155,0(1)^\circ$). Les trois ligands H_2biim de l'ion complexe sont équivalents par symétrie, mais les deux cycles imidazoles dans un ligand donné ne sont pas équivalents. Les deux distances Cd–N présentent une différence importante ($2,301(2)$ *versus* $2,427(2)$ Å), probablement parce que les liaisons hydrogène N–H \cdots F que les deux cycles forment avec l'anion SiF_6^{2-} sont de force différente. On retrouve des distorsions analogues pour $[Fe(H_2biim)_3](CO_3)$ (**4**), $[Zn(H_2biim)_3](SO_4)$ (**24**) et $[Co(H_2biim)_3](ClO_4)_2$ (**26**). De

toute évidence, elles sont dues à des effets d'empilement dominés par la formation de liaisons hydrogène N-H...anion, puisque l'on observe beaucoup moins d'écart à la géométrie idéalisée pour $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ (voir chapitre 4), ainsi que plusieurs sels de $[\text{M}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{n+}$ (où $n = 2$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $n = 3$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) avec différents contre-anions (4, 26-29).

Les distances dans H_2biim sont normales. La diminution de l'angle chélate conduit à des petites différences des autres angles internes, comparativement aux composés précédents de Cd, mais le modèle général de distorsions du ligand causé par la chélation reste le même. De plus, la torsion autour du lien C2-C2' est faible, l'angle dièdre entre les deux cycles imidazole étant $\sim 7^\circ$.

L'atome de bore dans les ions BF_4^- est placé sur un axe de rotation 3. La moyenne des longueurs de liaison B-F de 1,388(3) Å n'est pas significativement différente de la valeur acceptée (1,36(3) Å) (30). Les ions SiF_6^{2-} se trouvent sur un axe $\bar{3}$ (S_6), ce qui rend toutes les longueurs de lien égales et tous les liens Si-F mutuellement trans exactement colinéaires. La longueur de liaison Si-F de 1,689(1) Å correspond à la distance acceptée (1,694(13) Å) (30), alors que les angles cis F-Si-F sont 89,21(7) et 90,79(7)°.

La cohésion des ions dans le cristal **3-6** se fait principalement par un système étendu de liens hydrogène. Chaque cation $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ est lié à trois ions SiF_6^{2-} par six liens hydrogène N-H...F forts, ayant des distances N...F de 2,838(3) Å et 2,959(3) Å (Figure 3.11). De plus, chaque ion SiF_6^{2-} est lié à six cations complexes par douze liens hydrogène, tel qu'indiqué dans la figure 3.12. Les séparations N...F sont en accord avec les valeurs rapportées (31), alors que les angles N-H...F sont de 147° et 156° . Autour d'un anion SiF_6^{2-} donné, les cations $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ sont alternativement au-dessus et au-dessous de plan de la figure. On obtient ainsi des couches infinies perpendiculaires à l'axe c . Les ions BF_4^- sont situés au-dessus et au-dessous des ions SiF_6^{2-} et ils sont retenus à la couche par des interactions N-H...F- BF_3 plutôt faibles (distance N...F de 2,957(3) et 3,015(3) Å), où les angles N-H...F ($\sim 120^\circ$) sont défavorables, ce qui suggère

que BF_4^- n'a pas d'effet directeur important sur l'empilement dans le cristal. Entre ces couches se trouvent des cavités (trois par maille élémentaire) contenant chacune six molécules d'éthanol désordonnées. Puisque le désordre était trop important, les positions individuelles des atomes de l'éthanol n'ont pas pu être déterminées. Compte tenu de la région qu'elles occupent, elles participent certainement à des liens hydrogène $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ avec les ions BF_4^- .

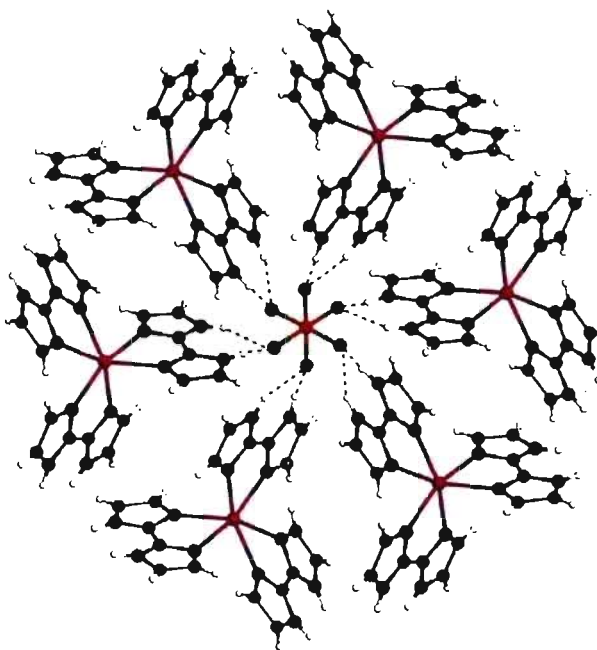


Figure 3.12. Cations $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ situés alternativement au-dessus et au-dessous d'un plan (perpendiculaire à l'axe c) contenant l'anion SiF_6^{2-} dans le composé **3-6**. Les lignes pointillées indiquent les liaisons hydrogène. Les deux autres ligands H_2biim de chaque cation forment des liaisons hydrogène similaires avec différents anions SiF_6^{2-} pour créer des couches infinies.

3.6 Discussion

3.6.1 Réactivité

Malgré la solubilité réduite de H_2biim , des composés purs peuvent être obtenus par réaction directe avec les sels de $Cd(II)$ dans l'eau ou l'alcool à reflux. Les sel de $Zn(II)$ ne réagissent pas nettement, mais des composés purs ont été obtenus en passant par $[Ag(H_2biim)](NO_3)$. L'intermédiaire d'argent est particulièrement utile dans le contrôle du déplacement d'ion chlorure dans la synthèse du composé d'addition $Zn(H_2biim)Cl_2$.

Les sels complexes de zinc et de cadmium que nous avons obtenus sont tous des monomères et, pour $Cd(II)$, seulement la coordination octaédrique a été observée. Dans tous les cas, H_2biim agit comme un ligand chélatant et aucun complexe polymétallique de Zn ou de Cd contenant un ligand H_2biim pontant n'a été isolé durant ce travail. Kirchner et Krebs ont rapporté le complexe $[Zn_2(\mu-H_2biim)(H_2biim)_4](ClO_4)_4$, où le métal pentacoordonné est lié à deux ligands H_2biim chélatants et à un cycle d'un autre ligand H_2biim pontant (Figure 1.9) (1). Nous avons utilisé la même méthode de synthèse (et même un excès plus grand du sel de Cd), mais seulement des monomères ont été obtenus.

3.6.2 Géométrie de H_2biim coordonné

Pour que H_2biim forme un chélate, sa géométrie doit subir quelques ajustements. En effet, puisqu'il contient deux cycles à cinq reliés (angles internes $\sim 108^\circ$), les paires d'électrons libres de l'azote ne sont pas dirigées favorablement pour la fermeture d'un cycle comme, par exemple, dans la bipyridine. De plus, si une molécule non déformée de H_2biim était coordonnée avec une longueur de liaison $Zn-N$ normale, l'angle chélate $N-Zn-N$ devrait être extrêmement petit (41°) (20). Afin de réaliser des angles acceptables tant autour du métal qu'autour des atomes donneurs N , une tension appréciable est imposée pour rapprocher les deux atomes N . Néanmoins, les angles

chélates restent petits ($80-82^\circ$ pour Zn, $72-75^\circ$ pour Cd) et c'est la cause principale des déformations des angles de coordination. Les deux cycles imidazole restent approximativement coplanaires, ce qui maintient la résonance entre les deux systèmes aromatiques. Les distances et les angles à l'intérieur des deux cycles aromatiques sont normaux, mais la fermeture du cycle chélate réduit l'angle $N3-C2-C2'$ de $5-8^\circ$ par rapport à la valeur idéale de 126° . De plus, les angles $M-N3-C2$ ($110-113^\circ$) montrent que le métal ne se trouve pas selon la direction "naturelle" de la paire libre de l'azote.

Bien que le ligand doive se déformer pour former des chélates, il comporte des caractéristiques favorables pour la construction de complexes contenant deux ligands coplanaires. Comme il a un petit angle interne de 108° , les hydrogènes liés à l'atome C4 sont éloignés de la sphère de coordination et la répulsion $H\cdots H$ entre les deux ligands bidentates chélatés n'est pas un facteur défavorable comme par exemple, dans le cas des analogues bis-bipyridine. Cela explique que l'unité structurale dominante observée ici renferme des centres métalliques octaédriques entourés par deux ligands H_2biim bidentates coplanaires et deux sites axiaux trans occupés par des donneurs d'oxygène, qui peuvent être des molécules de solvants (H_2O , $MeOH$) ou des anions (NO_3^- , ClO_4^-). Ceci semble être une situation favorable même pour un excès de ligand, probablement parce que la coordination d'un troisième H_2biim chélatant introduirait une tension stérique significative, tel que suggéré par les importantes distorsions présentes dans le cation $[Cd(H_2biim)_3]^{2+}$. Une contribution significative à la stabilité des structures observées est la formation de nombreuses liaisons hydrogène entre les groupements $N-H$, les autres coligands et les contre-ions. Ceci sera discuté ci-dessous.

3.6.3 Coordination du centre métallique

Le centre métallique $Zn(II)$ présente une grande flexibilité dans son mode de coordination : des complexes tétra, penta et hexacoordonnés sont communs dans sa chimie. Puisque la stabilisation du champ cristallin n'intervient pas (configuration d^{10}), son indice de coordination et sa structure sont déterminés par des facteurs comme la

nature du ligand (par exemple, les exigences stériques pour la formation des chélates) et les facteurs d'empilement cristallin (liaison hydrogène et interaction π - π). Bien que beaucoup de composés Zn-H₂biim rapportés jusqu'ici soient pentacoordonnés (1, 8, 24), un complexe tétracoordonné neutre Zn(H₂biim)Cl₂ (**3-1**) a été obtenu ici. Un composé cationique [Zn(H₂biim)₂(CH₃OH)₂](NO₃)₂ (**3-2**) a aussi été isolé et dans ce cas, la géométrie octaédrique autour de l'atome Zn(II) est semblable à celle observée dans [Zn(H₂biim)₂(H₂O)₂](OAc)₂ (2) et les composés similaires de Fe(II) (4), Co(II) et Ni(II) (32). Puisque les deux ligands H₂biim peuvent être coplanaires sans que les répulsions inter-ligand se manifestent, le motif structural trans devient favorable du point de vue stérique, laissant assez d'espace pour les ligands axiaux.

Le tris-chélate [Zn(H₂biim)₃](SO₄) a été isolé récemment (24). Nous avons obtenu le complexe correspondant de cadmium comme sel mixte [Cd(H₂biim)₃]₂(SiF₆)(BF₄)₂. Dans ce cas, le cation [Cd(H₂biim)₃]²⁺ et les ions SiF₆²⁻ sont impliqués dans un réseau de liens hydrogène N-H...F-SiF₅ très symétrique. Tous les autres complexes de Cd(II) sont de type octaédrique *trans*-[Cd(H₂biim)₂L₂]. Il est intéressant de noter que ce motif structural a été obtenu même quand la réaction a été effectuée avec un excès de sel métallique.

3.6.4 Empilement cristallin et liaisons hydrogène

Dans Zn(H₂biim)Cl₂ (**1**), le réseau de liens hydrogène n'a pas une contribution importante à la stabilisation du cristal. Les interactions intermoléculaires N-H...Cl sont très faibles et l'empilement est probablement contrôlé en grande mesure par des contacts dipolaires C-H...Cl. Cependant, le lien hydrogène devient une caractéristique très importante dans tous les composés [Zn/Cd(H₂biim)₂L₂]ⁿ⁺, où les cations et les anions sont assemblés par un réseau complexe de liens hydrogène impliquant des ligands H₂biim coordonnés. Avec les contre-ions nitrates, deux atomes d'oxygène sont favorablement placés pour former deux liens N-H...O avec le ligand H₂biim, comme pour un carboxylate (4, 25, 32, 33) (Schéma 3.1a). Le troisième oxygène du nitrate peut

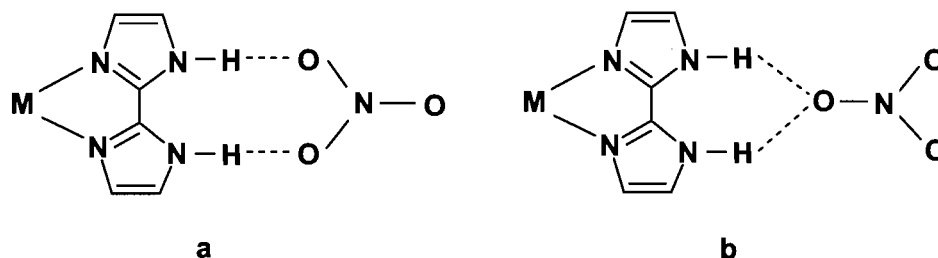


Schéma 3.1

alors former, soit un lien hydrogène O–H···O avec un coligand (MeOH ou H₂O) en position axiale, soit deux liens hydrogène N–H···O simultanés avec H₂biim coordonné (Schéma 3.1b). Dans les composés **3-2** et **3-4**, le rapport [Cd/Zn(H₂biim)₂(MeOH)₂]²⁺ : NO₃[–] est 1:2 et chacun des deux ligands H₂biim est associé à un ion nitrate, tel qu’illustré dans le schéma 3.1a, de sorte que les deux oxygènes restants, un sur chaque nitrate, soient orientés à l’opposé l’un de l’autre et disponibles comme accepteurs de lien hydrogène. Simultanément, chacun de deux coligands MeOH peut être donneur dans un lien hydrogène, fournissant ainsi la complémentarité donneur-accepteur nécessaire. Ces conditions sont satisfaites par la formation de chaînes (**3-2**) ou des couches (**3-4**). Toutefois, il ne reste aucun autre facteur structurant pour contrôler l’arrangement tridimensionnel des chaînes ou des couches dans le cristal. D’autre part, pour **3-5**, il y a seulement un contre-ion NO₃[–] par complexe [Cd(H₂biim)₂(NO₃)(H₂O)]⁺ et cet anion utilise tous ses oxygènes pour relier les cations complexes consécutifs dans une chaîne. Les ligands nitrato et aqua en positions axiales ne sont pas impliqués dans la propagation de la chaîne, mais ils fournissent des sites donneurs ou accepteurs de lien hydrogène à la surface de la chaîne. Ainsi, la cohésion entre les chaînes est réalisée par des liens hydrogène complémentaires entre le ligand nitrato d’une chaîne et le ligand aqua dans la chaîne adjacente. Cependant, ces interactions inter-chaînes ne sont pas soumises à des contraintes stériques strictes et ne parviennent pas à imposer un agencement de chaînes ordonné et unique conduisant à une architecture simple.

Dans des conditions semblables, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ forme le complexe $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$ (**3-3**), dans lequel les sites axiaux sont occupés par des ligands perchlorato monodentates. Un milieu non aqueux est souvent nécessaire pour isoler des complexes perchlorato, puisque la coordination des ions ClO_4^- en présence de l'eau ou de ligands semblables n'est pas favorisée. Le composé **3-3**, qui contient deux ligands perchlorato, a été préparé et recristallisé dans un milieu aqueux. Une chaîne compacte est obtenue en formant une paire des liens hydrogène complémentaires de type b (Schéma 3.1) de chaque côté du centre métallique. Cependant, il n'y a pas d'interactions dirigées pour contrôler l'organisation inter-chaîne.

Le composé **3-6** contient trois ligands bidentates H_2biim qui fournissent six groupements N-H pour participer à la formation des liaisons hydrogène. Ces groupements interagissent fortement avec les atomes F des anions SiF_6^{2-} et conduisent à un réseau étendu des liaisons hydrogène. Les anions BF_4^- participent aussi aux liens hydrogène principalement avec les molécules désordonnées du solvant (éthanol), mais ils n'ont probablement qu'un rôle très limité dans l'organisation structurale du cristal.

Bref, bien que $\text{Zn}(\text{II})$ et $\text{Cd}(\text{II})$ puissent former des tris-chélates $[\text{M}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$, ils manifestent une préférence nette dans le présent travail pour une sphère de coordination $\text{M}(\text{H}_2\text{biim})_2\text{L}_2$ de géométrie trans, quand les ligands L sont des anions simples ou des petites molécules. Comme les deux paires de liaisons N-H de H_2biim coordonné sont alors orientées à l'opposé l'une de l'autre, des chaînes peuvent être créées en intercalant des accepteurs de liaisons hydrogène entre deux cations complexes consécutifs. Les anions simples utilisés dans ce travail ont pu jouer ce rôle et ils ont manifesté un effet directeur suffisant pour conduire à la formation de chaînes. Toutefois, leurs caractéristiques quant à la structure et la charge ne répondent pas aux exigences nécessaires pour contrôler l'agencement relatif des chaînes et produire des édifices tridimensionnels prévisibles.

Références

1. C. Kirchner et B. Krebs. *Inorg. Chem.* **26**, 3569 (1987).
2. B. H. Ye, F. Xue, G. Q. Xue, L. N. Ji et T. C. W. Mak. *Polyhedron* **18**, 1785 (1999).
3. S. J. Liu et C. C. Su. *Polyhedron* **15**, 1141 (1996).
4. M. A. Martinez Lorente, F. Dahan, Y. Sanakis, V. Petrouleas, A. Bousseksou et J.-P. Tuchagues. *Inorg. Chem.* **34**, 5346 (1995).
5. C. A. Hester, R. G. Baughman et H. L. Collier. *Polyhedron* **16**, 2893 (1997).
6. C. A. Hester, H. L. Collier et R. G. Baughman. *Polyhedron* **15**, 4255 (1996).
7. C. Hester, R. G. Baughman et H. Collier. *J. Chem. Cryst.* **26**, 695 (1996).
8. R. Atencio, K. Ramírez, J. A. Reyes, T. González et P. Silva. *Inorg. Chim. Acta* **358**, 520 (2005).
9. D. H. Bonsor, B. Borah, R. L. Dean et J. L. Wood. *Can J. Chem.* **54**, 2458 (1976).
10. W. Tatara, M. J. Wojcik, J. Lindgren et M. Probst. *J. Phys. Chem.* **107**, 7827 (2003).
11. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", New York, 1997.
12. M.-A. Buhannic et J. E. Guerschais. *Bull. Soc. Chim. France* **55** (1971).
13. Y. Saito, M. Cordes et K. Nakamoto. *Spectrochim. Acta* **28A**, 1459 (1972).
14. B. Cornilsen et K. Nakamoto. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 2467 (1974).
15. J. B. Hodgson, G. C. Percy et D. Thornton, A., *J. Mol. Struct.* **66**, 81 (1980).
16. R. Uson, J. Gomeno, L. A. Oro, M. Valderrama, R. Sariego et E. Martinez. *Transition Met. Chem.* **6**, 103 (1981).
17. Y. Mikawa, J. W. Brasch et R. J. Jakobsen. *Spectrochim. Acta* **27A**, 529 (1971).
18. D. Carmona, J. Ferrer, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, F. Viguri et J. Reyes. *Organometallics* **14**, 2066 (1995).

19. B. K. S. Lundberg. *Acta Crystallogr.* **21**, 901 (1966).
20. R. P. Thummel, V. Goulle et B. Chen. *J. Org. Chem.* **54**, 3057 (1989).
21. D. T. Cromer, R. R. Ryan et C. B. Storm. *Acta Crystallogr.* **C43**, 1435 (1987).
22. B. Therrien et A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **C55**, IUC9900054 (1999).
23. G. H. Stout et L. H. Jensen, "X-ray Structure Determination. A Practical Guide". Macmillan, New York, 1968.
24. a) R.-L. Sang et L. Xu. *Polyhedron* **25**, 2167 (2006); b) A. W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. van Rijn et G. C. Verschoor. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1349 (1984).
25. R.-L. Sang et L. Xu. *Inorg. Chim. Acta* **359**, 525 (2006).
26. J. C. Yoder, J. P. Roth, E. M. Gussenhoven, A. S. Larsen et J. M. Mayer. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2629 (2003).
27. L. Öhrström, K. Larsson, S. Borg et S. T. Norberg. *Chem. Eur. J.* **7**, 4805 (2001).
28. J. P. Roth, S. Lovell et J. M. Mayer. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5486 (2000).
29. B. B. Ding, Y. Q. Weng, Z. W. Mao, C. K. Lam, X. M. Chen et B. H. Ye. *Inorg. Chem.* **44**, 8836 (2005).
30. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson et R. Taylor, (eds.), "International Tables for Crystallography, Volume C." Kluwer Academic Press, Dordrecht (The Netherlands), 1995.
31. J. E. Huheey, E. A. Keiter et R. L. Keiter, "Chimie Inorganique". De Boeck & Larcier, Bruxelles, Belgique, 1996.
32. R. Atencio, M. Chacon, T. Gonzalez, A. Briceno, G. Agrifoglio et A. Sierraalta. *Dalton Trans.* 505 (2004).
33. B. H. Ye, B. B. Ding, Y. Q. Weng et X. M. Chen. *Cryst. Growth Des.* **5**, 801 (2005).

Chapitre 4. Complexes de chrome(III) avec le ligand 2,2'-biimidazole

Pendant que les travaux du chapitre précédent étaient en cours, Tadokoro *et al.* (1) ont commencé à publier leurs résultats sur une série de composés du type $A[Ni(Hbiim)_3]$ avec différents cations A. Ce sont des complexes tris-chélates octaédriques dans lesquels le ligand se trouve sous sa forme monoanionique $Hbiim^-$ (schéma 4.1a). Comme chaque ligand chélaté possède alors un groupe N-H et un azote libre, il présente une complémentarité pour la formation de liaisons hydrogène (schéma 4.1b) et cette caractéristique permet de créer des édifices supramoléculaires. Tadokoro a montré que ces édifices peuvent être zéro, uni, bi ou tridimensionnels, selon le cation présent. Il s'agit donc d'une "brique" prometteuse pour le développement de nouveaux matériaux assemblés susceptibles de présenter des propriétés prédéterminées, contrôlées par la formation de liaisons hydrogène.

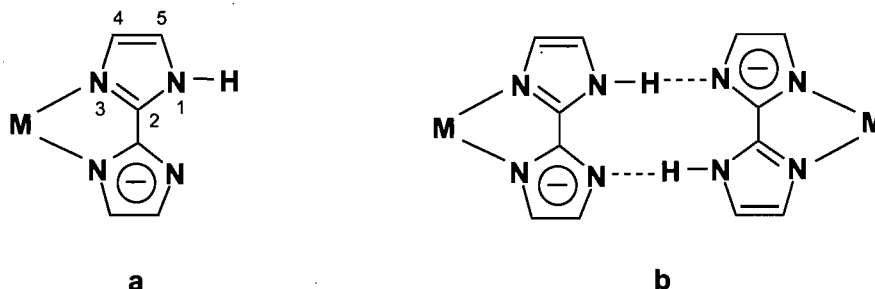


Schéma 4.1

Nous avons choisi une approche différente, celle de développer une "brique" tris-chélate qui soit neutre, de manière à éviter la présence du contre-cation. De plus, elle se devait d'être assez robuste pour résister dans un vaste domaine de conditions. Notre choix s'est porté sur le chrome(III), parce qu'il s'agit d'un centre métallique habituellement très peu labile et qu'il est très accessible.

Le présent chapitre décrit d'abord la préparation et la caractérisation d'un complexe cationique $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$, isolé sous forme de nitrate. La déprotonation de ce précurseur nous a ensuite conduit à la "brique" neutre $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$, pour laquelle trois phases ont été obtenues et caractérisées.

Avant que nos résultats soient publiés, Larsson et Öhrström ont présenté la structure d'un autre complexe de chrome, où les ligands biimidazole avaient des états de protonation différents (2). Un complexe analogue à celui-ci, mais avec du fer, a été annoncé par Roth *et al.* (3). Quant aux composés contenant exclusivement la forme Hbiim^- , mis à part les complexes de Ni(II) synthétisés par le groupe de Tadokoro, la formation du $\text{Cu}(\text{Hbiim})_2$ et du $\text{Ni}(\text{Hbiim})_2$ a été mentionnée dans la littérature (4, 5), mais leur structure reste toujours inconnue. La présence de ligands pontants a été mise en évidence dans le composé polymère $\text{Fe}(\text{Hbiim})_2$ (6), tandis que la structure trischélate a été confirmée pour $\text{Ru}(\text{Hbiim})_3$ (7).

4.1 Synthèse et caractérisation des complexes cationiques

Le chrome(III) est un centre métallique qui présente habituellement une grande inertie cinétique. La mise au point d'une méthode de synthèse pour obtenir des complexes avec le 2,2'-biimidazole a été très difficile. Initialement, notre choix s'est porté sur CrCl_3 anhydre comme source de chrome. Plusieurs solvants ont été essayés (DMF, méthanol, éthanol, etc.), mais il nous a été impossible de faire réagir ce composé avec H_2biim . Plusieurs autres produits de départ comme $[\text{Cr}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ont été testés sans succès. Nous avons déprotoné H_2biim avec NaOCH_3 ou le potassium métallique avant de le faire réagir avec le CrCl_3 , mais aucun produit n'a pu être isolé. La réaction de l'intermédiaire $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})](\text{NO}_3)$ avec le sel de chrome n'a donné aucun résultat concluant. La solution nous est venue du précurseur $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$.

Le complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ a été obtenu lors de la réaction de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ avec 3 équivalents de $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{biim})](\text{NO}_3)$ dans le méthanol. Après filtration de AgCl et réduction du volume du filtrat, le composé a été isolé avec un très

bon rendement. Dans la solution mise au réfrigérateur, deux types des cristaux ont été observés. Les deux formes ont été étudiées par diffraction de rayons X, qui a confirmé la présence du cation tris-chélate octaédrique. Dans un cas, il s'agit d'un solvate monométhanol (**4-1a**) et dans l'autre, d'un matériau sans solvant (**4-1**). Le moment magnétique ($\mu = 3,82$ MB) est tel qu'attendu pour des centres métalliques Cr(III) (d^3) bien séparés les uns des autres. Le spectre de masse FAB⁺ montre un pic caractéristique de l'espèce $[\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 + \text{H}]^+$.

Les données en spectroscopie IR (4000-250 cm^{-1}) du ligand H₂biim et des complexes sont réunies au tableau 4.1. La méthode d'attribution pour le biimidazole a été décrite au chapitre 3.

Dans le spectre de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$, l'anion nitrate produit une bande très forte et large à 1383 cm^{-1} (ν_3). Le signal observé à 1036 cm^{-1} est une caractéristique de la molécule de méthanol. La perturbation la plus évidente du ligand biimidazole implique la bande $\nu(\text{N-H})$ très forte, qui se déplace de 2900 à ~ 3000 cm^{-1} en perdant sa structure fine. Une bande légèrement élargie à 1634 cm^{-1} dans le complexe est probablement due à une combinaison ou une harmonique impliquant les modes $\gamma(\text{N-H})$ et/ou $\gamma(\text{C-H})$ observés entre 700 et 900 cm^{-1} . D'autres changements dans les positions et/ou les intensités ont été notés un peu partout dans le spectre, le plus caractéristique étant la vibration à 1217 cm^{-1} , qui implique probablement l'élongation C2-C2' et qui apparaît à 1177 cm^{-1} dans le complexe. Un mode de vibration du cycle à 1143 cm^{-1} et une bande $\delta(\text{C,N-H})$ à 1072 cm^{-1} se déplacent à 1134 et 1083 cm^{-1} , respectivement. Ces vibrations ont une grande intensité.

Tableau 4.1 Données en spectroscopie infrarouge (cm^{-1}) et attributions approximatives des vibrations pour le biimidazole et ses complexes de Cr(III).

	H ₂ biim	[Cr(H ₂ biim) ₃](NO ₃) ₃ 4-1/4-1a	Cr(Hbiim) ₃ 4-2
$\nu(\text{O-H})$		3390 F, ℓ (MeOH)	
$\nu(\text{C-H})$	3142 f		
$\nu(\text{C-H})$	3112 f	3122 f	3122 f
$\nu(\text{N-H})$	~ 2900 F, ℓ	3000 F, ℓ	2520 F, ℓ
			1909 L
	1740 f, ℓ	1763 f	1735 tf
	1680 F, ℓ	1634 m	1613 F
	1580 ép, tf		
R	1545 F	1529 F 1499 f	1529 f, 1494 f
R	1435 m	1418 F	1439 f 1455 f, ép
$\nu_3(\text{NO}_3)$		1383 TF, ℓ	
R	1405 F	masqué	1404 TF
R	1333 F	1325 m, ép	1334 m
		1246 f	1272 f
$\nu(\text{C2-C2}')$	1217 F	1177 F	1198 m, 1176 f
R	1143 tf	1134 F	1132 TF
$\delta(\text{C,N-H})$	1104 F	1094 m, ép	1108 m
$\delta(\text{C,N-H})$	1072 f	1083 F	1095 m, ép
$\nu(\text{C-OH})$		1036 f (MeOH)	
$\delta(\text{C,N-H})$	1000 tf	1009 m	1004 m

Tableau 4.1 (suite).

Vibrations	H ₂ biim	[Cr(H ₂ biim) ₃](NO ₃) ₃	Cr(Hbiim) ₃
δ (C,N-H)	939 F	956 tf 934 tf	963 m 942 m
R	915 f	919 tf	913 m
R	886 F, ℓ	879 f	866 tf
γ (N-H)	840 m, ép 830 f	~810 f	~950 f, ℓ
ν_2 (NO ₃)		825 m	
γ (C-H)	763 m	763 F	766 m, ép 758 F
γ (C-H)	747 F 735 m	739 m, ép	735 F
R	689 F	688 F	700 F
R	616 tf	624 tf 571 tf	639 tf 620 f
Déformation chélate		505 f	523 m
Déformation chélate		449 m	460 m
ν (Cr-N)		393 m 365 tf	390 m 355 m

ν = élongation, δ = déformation dans le plan, γ = déformation hors plan, R = mode caractéristique au cycle.

ℓ = large; F = fort; TF = très fort; m = moyen; f = faible; tf = très faible; ép = épaulement.

Dans la région de basse fréquence, où le ligand H₂biim ne présente aucune absorption, deux bandes à 505 et 449 cm⁻¹ sont assignées à la déformation du cycle chélate. Les bandes à 393 et 365 cm⁻¹ sont probablement dues à l'élongation ν (Cr-N). Ces modes apparaissent à des positions similaires à celles observées pour le complexe [Cr(bipy)₃]³⁺ (8) et d'autres chélates Cr(III)-bipyridine (9).

4.2 Structures cristallines des composés 4-1 et 4-1a

Les deux types de cristaux sont des nitrates du cation tris-chélate $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$. Le composé **4-1a** contient en plus une molécule de solvant (méthanol). Dans les deux structures, le centre métallique a une coordination octaédrique déformée à cause du petit angle chélate de H_2biim . Dans le cristal **4-1**, le cation $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ (Figure 4.1) conserve la symétrie maximale (32 ou D_3). Les distances interatomiques et les angles de liaisons les plus pertinents sont donnés au tableau 4.2. L'atome de chrome se trouve sur un axe cristallographique 3, tandis que trois axes 2 dans un plan perpendiculaire sont bissecteurs du lien $\text{C}2\text{--}\text{C}2'$ de chaque ligand H_2biim . Les liaisons $\text{N}1\text{--}\text{O}2$ du nitrate se situent aussi sur ces axes 2. Les oxygènes $\text{O}1$ forment deux liaisons hydrogène $\text{N--H}\cdots\text{O}1$ symétriquement équivalentes avec les groupements N--H du ligand. Ce cristal a la même structure que l'analogue de Co(III) (10).

Les deux cycles aromatiques du biimidazole sont presque coplanaires (angle de torsion $\text{N}3\text{--}\text{C}2\text{--}\text{C}2'\text{--}\text{N}3'$ de $-4,6^\circ$). Le système de liaisons hydrogène serait optimisé si l'anion nitrate et le ligand biimidazole étaient coplanaires, mais une torsion de $32,7(2)^\circ$ de l'ion nitrate autour de l'axe 2 est observée. Ceci n'affaiblit pas les liens hydrogène, parce que la séparation $\text{N}\cdots\text{O}1$ ($2,75 \text{ \AA}$) est courte. Les unités structurales présentées à la figure 4.1 forment des colonnes parallèles à l'axe c , situées à $(x,y) = (0,0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ (Figure 4.2). L'interaction entre ces unités ne fait intervenir aucune liaison hydrogène. L'oxygène $\text{O}2$ du nitrate s'insère entre les atomes $\text{H}5$ des deux molécules adjacentes dans des colonnes différentes, avec lesquels il participe à des interactions dipolaires assez fortes ($\text{H}5\cdots\text{O}2 = 2,356 \text{ \AA}$, $\text{C}5\text{--}\text{H}5\cdots\text{O}2 = 158^\circ$). Ainsi, on n'observe aucun effet à grande portée des liaisons hydrogène sur l'empilement moléculaire.

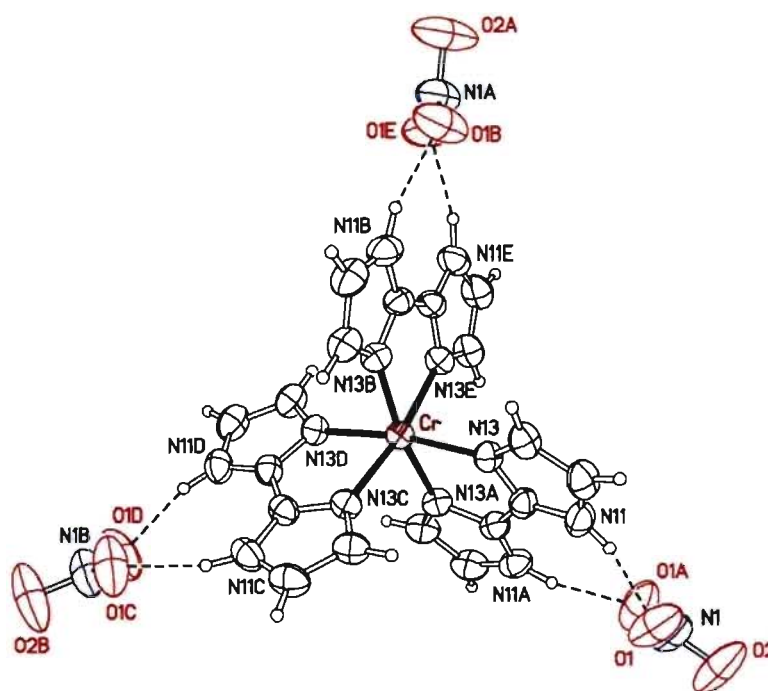


Figure 4.1. Dessin ORTEP du cation $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ et des ions nitrates liés par liaisons hydrogène dans le complexe **4-1**. Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 30%. Dans le schéma de numérotation, le deuxième chiffre correspond à la position dans le cycle. Les opérations de symétrie sont A: $-y, x-y, z$; B: $-x+y, -x, z$; C: $y, x, \frac{1}{2}-z$; D: $x-y, -y, \frac{1}{2}-z$; E: $-x, -x+y, \frac{1}{2}-z$.

Tableau 4.2 Distances (Å), angles de liaison et angles de torsion (°) pour le composé $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ (**4-1**).

Cr–N13	2,029(2)		
N13–Cr–N13 ⁱ	80,47(10)	N13–Cr–N13 ⁱⁱ	171,13(9)
N13–Cr–N13 ⁱⁱⁱ	93,36(9)	N13–Cr–N13 ^{iv}	93,41(7)
N13–Cr–N13 ^v	93,41(7)		
C12–N13–Cr	113,5(1)	C14–N13–Cr	139,9(2)
C12 ⁱ –C12–N11	133,6(1)	C12 ⁱ –C12–N13	116,1(1)
N11–C12–C12 ⁱ –N11 ⁱ	–6,5(6)	N13–C12–C12 ⁱ –N13 ⁱ	–4,6(4)

Opérations de symétrie: (i) $y, x, -z+1/2$; (ii) $x-y, -y, -z+1/2$; (iii) $-x, -x+y, -z+1/2$; (iv) $-x+y, -x, z$; (v) $-y, x-y, z$.

Dans le composé solvaté $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**4-1a**) (Figure 4.3), le centre Cr^{3+} conserve la coordination octaédrique déformée de **4-1** (Figure 4.1). La seule différence significative dans le cation complexe est la torsion légèrement plus grande du ligand autour de son lien central (tableau 4.3).

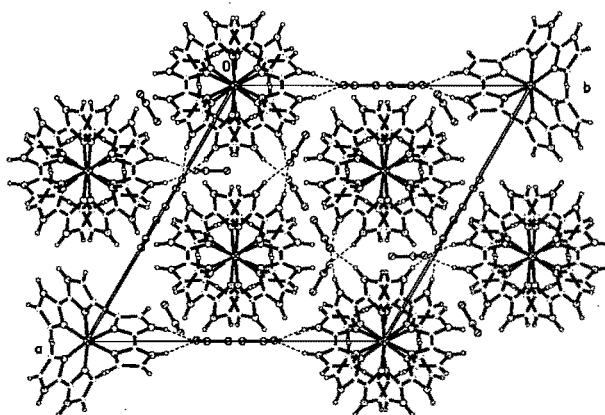


Figure 4.2. Maille élémentaire du complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ (**4-1**) selon l'axe c . Les ions $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ forment des colonnes le long de l'axe c (perpendiculaires au plan de la figure). Dans la plupart des cas, deux molécules consécutives le long de la colonne apparaissent dans la figure.

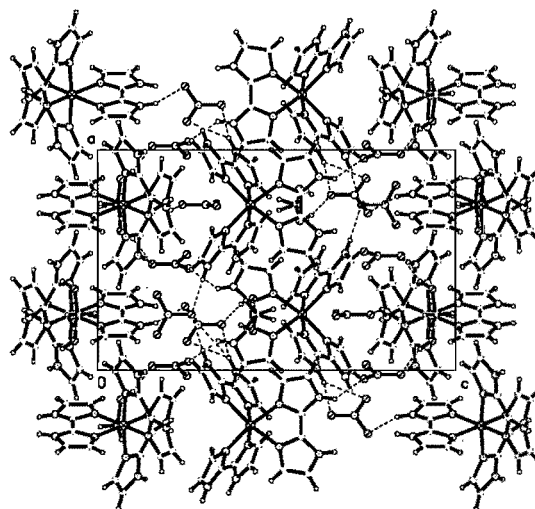


Figure 4.3. Représentation dans la maille de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}$ (**4-1a**) selon l'axe b .

Tableau 4.3 Distances (Å), angles de liaison et angles de torsion (°) pour le composé $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**4-1a**).

Cr–N13	2,031(2)	Cr–N23	2,025(2)
Cr–N33	2,042(2)		
N13–Cr–N33 ⁱ	170,23(9)	N23–Cr–N23 ⁱ	172,83(12)
N13–Cr–N23	80,24(9)	N33–Cr–N33 ⁱ	79,97(14)
N13–Cr–N13 ⁱ	96,96(12)	N13–Cr–N23 ⁱ	94,97(9)
N13–Cr–N33	91,74(9)	N23–Cr–N33	90,88(9)
N23–Cr–N33 ⁱ	94,61(9)		
C12–N13–Cr	113,5(2)	C14–N13–Cr	139,2(2)
C22–N23–Cr	113,7(2)	C24–N23–Cr	139,0(2)
C32–N33–Cr	113,4(2)	C34–N33–Cr	139,1(2)
C22–C12–N11	133,9(3)	C22–C12–N13	116,0(2)
C12–C22–N21	133,8(3)	C12–C22–N23	116,1(2)
C32 ⁱ –C32–N31	133,9(2)	C32 ⁱ –C32–N33	116,4(2)
N11–C12–C22–N21	0,0(5)	N13–C12–C22–N23	–0,7(4)
N31–C32–C32 ⁱ –N31 ⁱ	–13,6(8)	N33–C32–C32 ⁱ –N33 ⁱ	–7,9(5)

Opération de symétrie: (i) $3/2-x, 3/2-y, z$.

Dans ce cas, les angles de torsion N3–C2–C2'–N3' sont $-7,9^\circ$ et $-13,6^\circ$, comparativement à $-4,6^\circ$ dans le composé **4-1**. Le réseau cristallin contient des molécules de méthanol, qui peuvent participer à la formation de liaisons hydrogène, sans imposer de contraintes directionnelles strictes. Ceci conduit à un agencement des molécules complètement différent de celui du cristal sans solvant, comme le montre la maille du cristal **4-1a** représentée à la figure 4.3. Les cations complexes et les molécules de méthanol forment des couches parallèles au plan *ab* à $z = 0$ et $1/2$. Les couches sont séparées par les ions NO_3^- . Contrairement à la phase sans solvant **4-1**, les nitrates ne forment pas une paire des liaisons hydrogène avec les deux groupements N–H du même ligand, mais ils forment des liens hydrogène avec plusieurs molécules adjacentes.

Toutes les liaisons hydrogène N–H···O(nitrate) sont relativement fortes (séparation N···O = 2,69-2,84 Å). La molécule de méthanol est désordonnée selon deux orientations autour d'un axe cristallographique 2 et elle forme un lien O–H···O (O···O = 2,84 Å) avec l'atome O11 d'un de deux ions nitrates adjacents.

4.3 Synthèse et caractérisation des complexes neutres

La neutralisation d'une suspension de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ dans le méthanol avec 3 équivalents de NaOCH_3 conduit à une espèce jaune-orange très peu soluble, identifiée comme étant $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$. Ce solide a dû être séché longtemps pour enlever les traces de solvant. Le moment magnétique ($\mu_{\text{eff}} = 3,93 \text{ MB}$) est normal. La spectrométrie de masse FAB^+ comporte un pic correspondant à l'ion $[\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 + \text{H}]^+$.

Les données pour le composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ en spectroscopie infrarouge sont comparées à celles de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ dans le tableau 4.1. Tel que prévu, la bande forte du nitrate à $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ est disparue. La caractéristique spectrale la plus distinctive de ce composé est la bande large à 1909 cm^{-1} , qui apparaît dans une région où le ligand libre et le composé $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ n'absorbent pas. D'autres complexes contenant le ligand biimidazolate présentent des bandes similaires dans cette région (1, 7, 11, 12). Ces bandes ont été attribuées à l'harmonique $2\gamma(\text{N-H})$, conformément à l'étude effectuée sur l'imidazole par Malarski et Sobczyk (13). Cette attribution impliquerait que le mode fondamental $\gamma(\text{N-H})$ est autour de 950 cm^{-1} , et on observe en effet, dans cette région, un élargissement qui se superpose à d'autres modes de vibration du ligand. La vibration $\nu(\text{N-H})$ est déplacée de 2900 à 2520 cm^{-1} dans le complexe contenant le ligand déprotoné. Plusieurs autres différences ont été notées comparativement au complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$. Dans la région $1000\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, la bande $\nu(\text{C2-C2}')$ apparaît à 1198 cm^{-1} , ce qui correspond à un déplacement important. Les vibrations caractéristiques du cycle chélate subissent des petits déplacements vers 523 et 460 cm^{-1} respectivement, tandis que les bandes $\nu(\text{Cr-N})$ ne sont pas très affectées (390 et 355 cm^{-1}).

Lors d'une tentative de remplacement de tous les protons N-H par des ions Ag^+ , nous avons fait réagir $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ avec le réactif de Tollens (solution ammoniacale de nitrate d'argent). Bien que le caractère basique de cette solution d'ammoniaque concentrée ait neutralisé un des protons du ligand, la substitution du deuxième proton n'a pas eu lieu et le composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ a été isolé.

4.4 Structure cristalline de $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ (4-2) et des solvates 4-2a et 4-2b

Il n'a pas été possible d'obtenir un monocristal de $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ en vue d'une étude par diffraction des rayons X, mais un diagramme de poudre a été enregistré. L'indexation basée sur les 16 pics les plus forts conduit à une maille monoclinique très semblable à celle trouvée par Tadokoro et ses collaborateurs (7) pour $\text{Ru}(\text{Hbiim})_3$. Le motif de diffraction expérimental de $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ était très semblable à celui calculé par PLATON (14) à partir de la maille et des coordonnées du $\text{Ru}(\text{Hbiim})_3$ ($P2_1$, $a = 12,243$ Å, $b = 12,643$ Å, $c = 13,207$ Å, $\beta = 92,74^\circ$, $V = 2042$ Å³), ce qui suggère que les composés de Cr et de Ru sont isostructuraux. L'affinement des paramètres de maille avec FULLPROF (15) a conduit aux valeurs suivantes: $a = 12,283(3)$ Å, $b = 12,722(7)$ Å, $c = 13,231(7)$ Å, $\beta = 95,77(3)^\circ$, $V = 2057$ Å³). La maille trouvée pour $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ est légèrement plus grande que celle de $\text{Ru}(\text{Hbiim})_3$, malgré le fait que les rayons correspondants à une coordination six pour les ions Cr^{3+} (0,76 Å) et Ru^{3+} (0,82 Å) soient dans l'ordre inverse (16). Des effets subtils d'empilement pourraient mener à cette faible différence, qui se trouve d'ailleurs voisine de la limite d'erreur de cette étude.

Le cristal 4-2a contient la molécule neutre $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ accompagnée d'une molécule de benzène et des deux molécules d'eau. Le complexe neutre (Figure 4.4) a une structure octaédrique déformée semblable à celle du cation $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$, à la différence près qu'il y a seulement un proton N-H par ligand Hbiim^- , lequel est statistiquement désordonné sur les deux cycles. Les distances et les angles les plus pertinents sont donnés au tableau 4.4. Chaque atome N non-coordonné porte un "demi-proton" et l'espèce présente une structure moyenne de symétrie 32 (D_3).

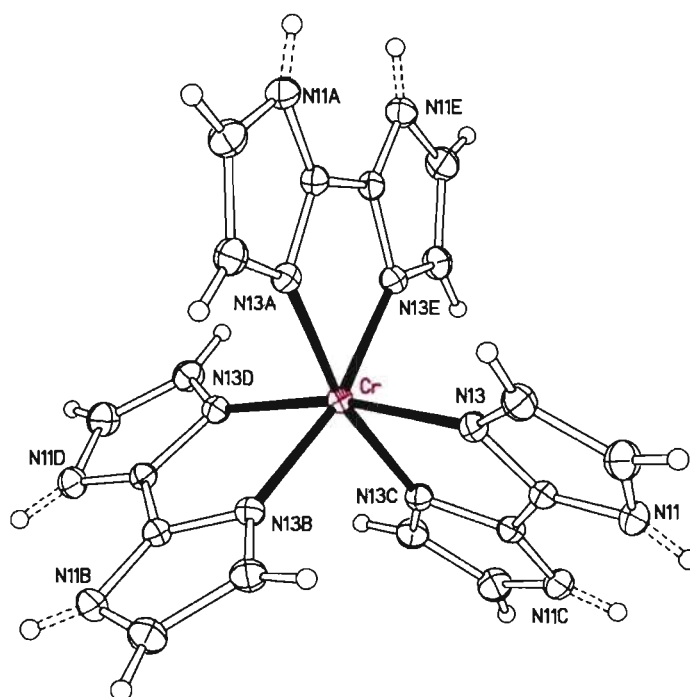


Figure 4.4. Dessin ORTEP du composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ (**4-2a**). Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 30%. Les protons N–H (liaisons pointillées) de chaque ligand sont statistiquement désordonnés sur deux positions. Les opérations de symétrie sont A: $1-y, 1+x-y, z$; B: $-x+y, 1-x, z$; C: $1-y, 1-x, \frac{1}{2}-z$; D: $-x+y, y, \frac{1}{2}-z$; E: $x, 1+x-y, \frac{1}{2}-z$.

Tableau 4.4 Distances (Å), angles de liaison et angles de torsion (°) pour le composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4-2a**).

Cr–N13	2,039(2)		
N13–Cr–N13 ⁱ	91,90(7)	N13–Cr–N13 ⁱⁱ	167,23(8)
N13–Cr–N13 ^{iv}	79,67(7)	N13–Cr–N13 ⁱⁱⁱ	97,93(6)
C12–N13–Cr	114,43(12)	C14–N13–Cr	139,87(13)
C12 ^{iv} –C12–N11	131,56(10)	C12 ^{iv} –C12–N13	115,80(10)
N11–C12–C12 ^{iv} –N11 ^{iv}	-6,0(4)	N13–C12–C12 ^{iv} –N13 ^{iv}	-3,5(3)

Opérations de symétrie: (i) $1-y, 1+x-y, z$; (ii) $-x+y, y, \frac{1}{2}-z$; (iii) $x, 1+x-y, \frac{1}{2}-z$; (iv) $1-y, 1-x, \frac{1}{2}-z$.

L'agencement des molécules dans la maille cristalline est représenté à la figure 4.5. Les molécules de benzène et de complexe, centrées sur un axe cristallographique 3, sont répétées en alternance le long de cet axe, qui coïncide à l'axe c de la maille. Bien que les ligands Hbiim^- soient des bons candidats pour la formation de liaisons hydrogène complémentaires (schéma 4.1), les complexes ne sont pas directement liés les uns aux autres par liaisons hydrogène dans cette structure, puisque toutes les liaisons hydrogène impliquent une participation des molécules d'eau, qui se trouvent sur l'axe c .

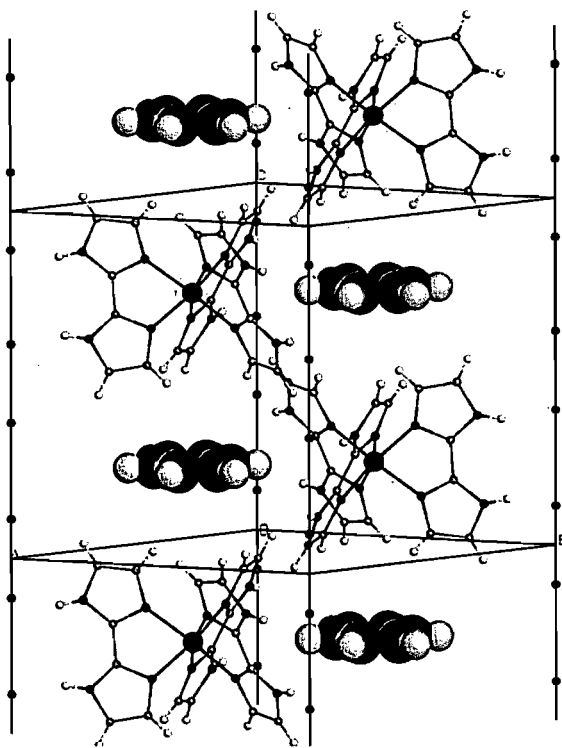


Figure 4.5. Agencement des molécules dans la maille du composé $\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4-2a). Les molécules de benzène et de complexe s'empilent en alternance le long de l'axe c (vertical dans la figure). Les sphères sur l'axe c représentent les atomes d'oxygène des molécules d'eau (les hydrogènes ne sont pas représentés).

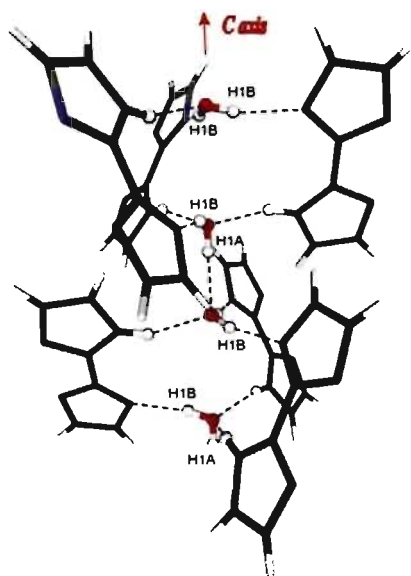


Figure 4.6. Représentation de l'un des arrangements instantanés de liaisons hydrogène autour de l'axe *c* (axe cristallographique 3) pour le composé **4-2a**. H1A et H1B sont désordonnés à cause de la présence de plusieurs autres arrangements instantanés créés par les opérations de symétrie du groupe d'espace.

La figure 4.6 montre l'environnement de l'axe *c*, le long duquel se trouve un axe cristallographique 3. Tous les protons N–H et O–H sont désordonnés. Quatre liaisons hydrogène se forment autour de chaque molécule d'eau et tous les cycles imidazole sont efficacement utilisés. Dans l'arrangement "instantané" représenté dans cette figure, les paires des molécules d'eau le long de l'axe *c* forment un lien O1–H1A···O1 (O1···O1 = 2,76 Å). Pour l'atome O1 agissant comme donneur, un lien O1–H1B···N11 s'établit avec le cycle déprotoné d'un complexe (O1···N11 = 2,75 Å). Les cycles correspondants dans les deux autres complexes (reliés au premier par l'axe 3) sont protonés et agissent comme donneurs dans des interactions N11–H11···O1 (N11···O1 = 2,75 Å). Les systèmes D–H···A sont tous presque linéaires et les angles autour de O1 sont proche de 110°. Quand O1 est l'accepteur dans le lien O1–H1A···O1, ses deux hydrogènes sont de

type H1B et ils agissent comme donneurs envers les cycles imidazole déprotonés de deux complexes, tandis que le cycle d'un troisième complexe (relié aux deux autres par l'axe 3) est protoné et forme un lien $N11-H11\cdots O1$. Plusieurs autres arrangements instantanés peuvent être créés en faisant tourner autour de l'axe 3 l'ensemble des liaisons hydrogène de l'un ou des deux atomes O1, ou en permettant au lien $O1-H1A\cdots O1$ d'être dirigé vers le haut plutôt que vers le bas (inversion à travers le centre de symétrie sur c , faisant partie de l'opération $\bar{3}$). Dans tous les cas, le potentiel donneur-accepteur des groupements disponibles s'exprime de façon optimale, pour former le plus grand nombre possible de liaisons hydrogène efficaces.

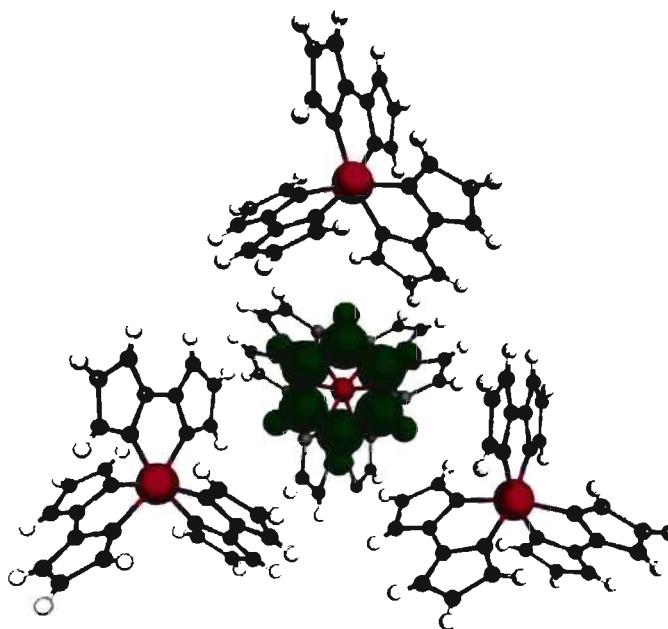


Figure 4.7. Vue selon l'axe c de la cavité contenant la molécule de benzène dans $Cr(Hbiim)_3 \cdot C_6H_6 \cdot 2H_2O$ (**4-2a**). Cette cavité est créée par trois molécules de complexe reliées par l'axe 3 et coplanaires avec la molécule de benzène, ainsi qu'une molécule de complexe derrière et une autre molécule devant (non représentée).

La molécule de benzène occupe un site de symétrie 3_2 et les liens C–H sont tous situés sur les axes cristallographiques 2 (Figure 4.7). Elle se trouve dans une cavité produite par trois molécules de complexe coplanaires, reliées par l'axe 3 passant dans le milieu du cycle benzénique, ainsi que par deux autres complexes se trouvant sur cet axe 3, au-dessus et au-dessous du plan en question. La symétrie locale 3_2 implique que le cycle du benzène soit parfaitement plan, avec des angles de 120° et des longueurs de liaisons C–C identiques. La distance C–C observée de 1,360(4) Å est un peu au-dessous de la longueur de liaison aromatique typique (1,380 Å) (17), mais c'est probablement une conséquence de l'agitation thermique relativement grande.

La structure cristalline du complexe **4-2b** est aussi constituée de molécules neutres individuelles de $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$. L'unité asymétrique comprend deux molécules indépendantes, mais leurs structures ne sont pas significativement différentes. Les distances et les angles sont présentés au tableau 4.5.

Dans ce cristal, les molécules sont associées par des liaisons hydrogène établies directement entre les ligands. Le lien N–H et l'atome N libre sont orientés de telle manière que chacun des ligands forme une paire de liens N–H \cdots N complémentaires avec un ligand d'une autre molécule lui faisant face (schéma 4.1b). Ces interactions sont fortes (distance N \cdots N de 2,67-2,80 Å) et les angles N–H \cdots N (158 - 167°) sont favorables. Dans ce composé racémique, chaque énantiomère Δ est entouré de trois énantiomères Λ , et vice versa. Cette séquence alternée de molécules Δ et Λ permet aux paires de liaisons hydrogène formées par une molécule donnée avec ses trois voisines de se retrouver à peu près dans un même plan, produisant ainsi des cycles à six qui se propagent en un réseau bidimensionnel de "nids d'abeilles", parallèle au plan *ab* (Figure 4.8). Les couches sont superposées selon l'axe *c* (Figure 4.9) et les contacts entre les couches impliquent seulement des interactions de van der Waals normales. Les couches ne se superposent pas exactement les unes sur les autres, puisque la répétition selon l'axe *c* les déplace du côté de l'axe *a* (groupe monoclinique, $\beta = 108^\circ$). La cavité assez

Tableau 4.5 Distances (Å), angles de liaison et angles de torsion (°) pour le composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O})$ (**4-2b**).

Cr1–N113	2,043(6)	Cr2–N213	2,061(7)
Cr1–N123	1,996(7)	Cr2–N223	1,980(8)
Cr1–N133	2,026(8)	Cr2–N233	1,986(6)
N113–Cr1–N123	79,5(4)	N213–Cr2–N223	78,9(4)
N113–Cr1–N123 ⁱ	91,6(4)	N213–Cr2–N223 ⁱⁱ	93,7(3)
N113–Cr1–N133	94,7(3)	N213–Cr2–N233	96,0(3)
N113–Cr1–N133 ⁱ	95,3(4)	N213–Cr2–N233 ⁱⁱ	172,4(3)
N113–Cr1–N113 ⁱ	167,1(5)	N213–Cr2–N213 ⁱⁱ	89,9(3)
N123–Cr1–N133	93,9(4)	N223–Cr2–N233	92,2(2)
N123–Cr1–N133 ⁱ	171,0(4)	N223–Cr2–N233 ⁱⁱ	95,8(3)
N123–Cr1–N123 ⁱ	93,6(5)	N223–Cr2–N223 ⁱⁱ	169,6(5)
N133–Cr1–N133 ⁱ	79,1(7)	N233–Cr2–N233 ⁱⁱ	78,6(5)
C112–N113–Cr1	112,3(8)	C212–N213–Cr2	111,3(8)
C114–N113–Cr1	138,6(9)	C214–N213–Cr2	137,9(8)
C122–N123–Cr1	117,4(9)	C222–N223–Cr2	113,0(8)
C124–N123–Cr1	140,3(9)	C224–N223–Cr2	141,4(9)
C132–N133–Cr1	115,1(11)	C232–N233–Cr2	118,7(7)
C134–N133–Cr1	139,2(11)	C234–N233–Cr2	139,6(8)
C122–C112–N111	134,0(12)	C222–C212–N211	131,9(12)
C122–C112–N113	116,4(11)	C222–C212–N213	119,1(12)
C112–C122–N121	127,9(12)	C212–C222–N221	131,7(12)
C112–C122–N123	114,1(12)	C212–C222–N223	117,1(11)
C132 ⁱ –C132–N131	131,2(7)	C232 ⁱⁱ –C232–N231	131,5(5)
C132 ⁱ –C132–N133	115,3(8)	C232 ⁱⁱ –C232–N233	112,0(5)
N111–C112–C122–N121	–5,8(18)	N113–C112–C122–N123	0,1(13)
N131–C132–C132 ⁱ –N131 ⁱ	0(2)	N133–C132–C132 ⁱ –N133 ⁱ	1(2)
N211–C212–C222–N221	–11,9(16)	N213–C212–C222–N223	1,9(12)
N231–C232–C232 ⁱⁱ –N231 ⁱⁱ	–5(2)	N233–C232–C232 ⁱⁱ –N233 ⁱⁱ	4,0(14)

Opérations de symétrie: (i) $-x, y, -z$; (ii) $-x, y, 1-z$.

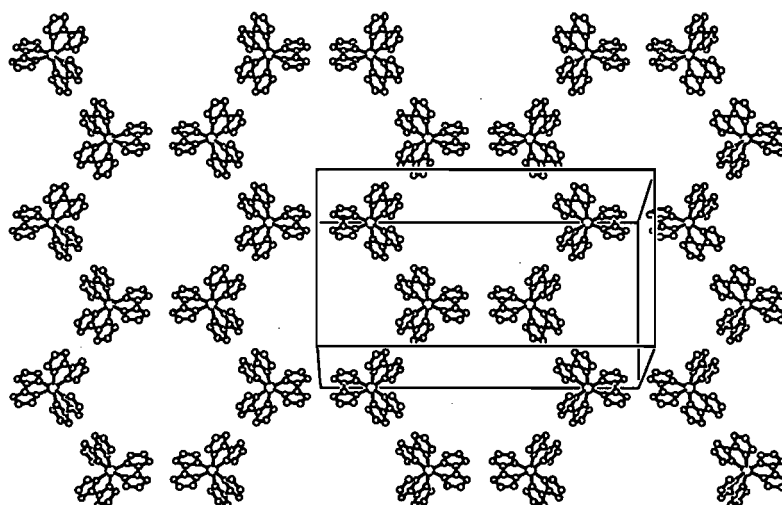


Figure 4.8. Représentation d'une couche de type "nids d'abeille" (parallèle au plan *ab*) observée pour le composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O})$ (**4-2b**). Dans la figure, l'axe *b* est horizontal. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

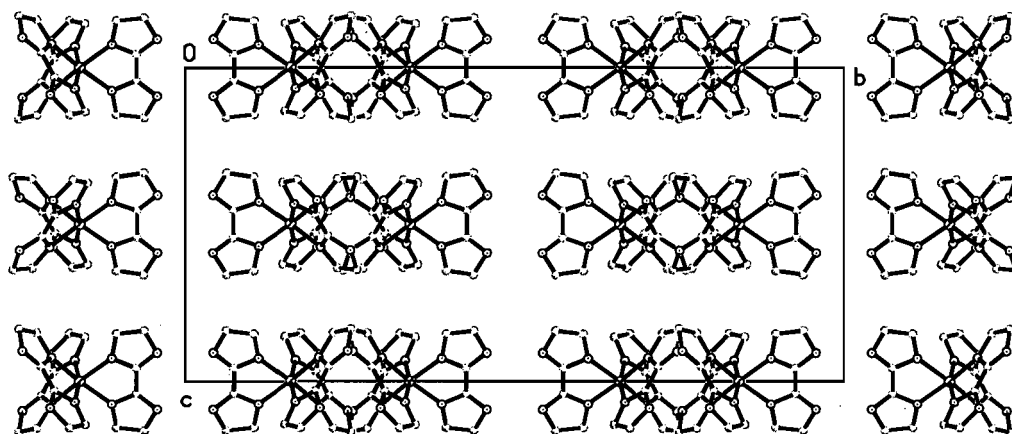


Figure 4.9. Vue latérale de la maille du complexe **4-2b** montrant les couches superposées qui interagissent seulement par des interactions de van der Waals. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

large au milieu de chaque hexagone de la couche (Figure 4.8) est déplacée de la même façon. Cependant cela ne crée pas d'obstruction significative entre les régions libres des couches successives, ce qui conduit à des canaux infinis parallèles à c (Figure 4.10). Ces canaux ont un diamètre de ~ 13 Å et ils sont remplis par des molécules désordonnées de diisopropyléther.



Figure 4.10. Vue de la structure du composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O})$ (**4-2b**), où l'on aperçoit les canaux parallèles à l'axe c .

4.5 Géométrie du ligand biimidazole coordonné

Malgré le fait que la protonation du ligand soit différente dans $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ et $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$, aucun changement majeur de géométrie n'est détecté (Tableau 4.2 à 4.5). Il faut noter que le proton N–H est statistiquement désordonné sur les deux cycles imidazole dans le composé neutre et la géométrie observée est une moyenne, ce qui empêche de déceler l'influence véritable de la déprotonation sur la géométrie du cycle imidazole. Le seul effet détectable se trouve sur l'angle interne C2–N1–C5 autour de

l'atome N non-coordonné, qui passe de 108,0° dans $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ à 104,7° dans $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$. Une réduction de $\sim 3^\circ$ de l'angle C–N–C du cycle imidazole lors de la déprotonation est bien documentée pour des systèmes semblables (18-20).

La distance Cr–N moyenne de 2,023 Å (valeurs entre 1,98 et 2,06 Å) est plus courte que les valeurs trouvées dans les structures comportant divers imidazoles (moyenne 2,050 Å, intervalle 2,035-2,068 Å).¹ Des distances de 2,154(5) à 2,216(5) Å ont été rapportées pour le sulfate de l'ion $[\text{Cr}(\text{Hbiim})(\text{H}_2\text{biim})_2]^{2+}$ (2), mais il n'y a pas d'explication évidente à ces valeurs relativement élevées. L'angle chélate N–Cr–N de $\sim 80^\circ$ est normal pour les ions métalliques de cette taille. Aucun changement appréciable n'a été noté sur les longueurs de liaisons ou les angles par rapport aux ligands libres 2,2'-biimidazole (22) ou 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole (23). Tel qu'observé habituellement dans les chélates, les angles internes N3–C2–C2' (moyenne 116,2°) sont beaucoup plus petits que les angles externes N1–C2–C2' (moyenne 133,8°). L'atome métallique ne se trouve pas exactement selon la direction normale de la paire d'électrons libres de l'azote (valeurs moyennes pour Cr–N3–C2 et Cr–N3–C4 de 113,9° et 139,0°, respectivement) et il est déplacé significativement du plan du cycle aromatique (moyenne de la distance Cr-plan = 0,15 Å). Toutes ces distorsions, ainsi que les torsions relativement petites des cycles autour du lien C2–C2' (moyenne 5°, maximum 14°), aident à la formation de chélates et peuvent diminuer les contraintes imposées par l'empilement moléculaire.

4.6 Discussion

Tel que mentionné au chapitre précédent, l'optimisation des liaisons hydrogène N–H...Anion dans le cristal fait parfois apparaître des distorsions appréciables dans les cations complexes. C'est le cas pour $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{CO}_3)$ (6), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{SO}_4)$ (24), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{ClO}_4)_2$ (25) et $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]_2(\text{SiF}_6)(\text{BF}_4)_2$ (voir chapitre 3). Toutefois, ce n'est pas une règle générale, puisque dans d'autres systèmes, les écarts à l'idéalité sont

¹ Obtenu à partir de 19 données sur 11 composés tirées de la Cambridge Structural Database (21).

faibles (3, 10, 25, 26). Les deux types de cristaux de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ appartiennent à cette dernière catégorie et dans le cas du composé sans solvant, le site cristallographique occupé par $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ possède la symétrie maximum qu'aurait ce cation à l'état libre.

Le composé sans molécules de solvant $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$ (**4-1**) adopte la même structure que $[\text{Co}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$. Puisque les deux azotes sont protonés sur tous les ligands, ces espèces peuvent seulement agir comme donneurs pour les liens hydrogène et l'organisation cristalline dans ces matériaux dépend des contre-anions. Chaque ligand dans $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3]^{3+}$ établit deux interactions $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (nitrate) et le cation complexe est entouré par des anions nitrates, qui utilisent pleinement la capacité du complexe à former des liaisons hydrogène. Toutefois, ceci n'exerce aucun effet à grande portée sur l'assemblage des molécules, puisqu'il n'y a aucun partenaire pour former des liaisons hydrogène avec le troisième oxygène du nitrate. Celui-ci participe à des interactions intermoléculaires dipolaires peu directionnelles avec des protons $\text{C}-\text{H}$. Quand le composé est cristallisé dans le méthanol, cette phase sans solvant (**4-1**) co-cristallise avec la phase solvatée mono-méthanol (**4-1a**). Le méthanol est un bon partenaire pour les liaisons hydrogène, mais il n'impose pas de contraintes directionnelles strictes sur l'empilement moléculaire.

L'unité neutre $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ est une composante prometteuse pour créer des superstructures contrôlées. L'inertie cinétique confère au centre Cr^{3+} une durée de vie relativement longue pour la construction d'architectures supramoléculaires. La présence d'un cycle protoné et d'un autre cycle déprotoné fournit la complémentarité optimale nécessaire à la formation des liens hydrogène pour chaque ligand Hbiim^- , et la formation des paires de liens complémentaires $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ a souvent été observée (1). Plusieurs sels $\text{A}[\text{Ni}(\text{Hbiim})_3]$ ont été préparés, et selon le cation A présent, le complexe reste complètement isolé ou il forme des assemblages mono- ou multidimensionnels. Un modèle rencontré dans ces structures est celui de type "nids d'abeilles", constitué des cycles de six unités $\text{M}(\text{Hbiim})_3$ liées *via* une paire d'interactions complémentaires

N-H...N. Ce modèle, qui exige une alternance des configurations Δ et Λ dans le cycle à six, peut être obtenu seulement avec des matériaux racémiques. Quand ces couches de "nids d'abeilles" sont empilées de manière que les centres de cycles restent les uns au-dessus les autres, elles engendrent des canaux infinis, tel qu'observé pour les sels $[\text{Ni}(\text{Hbiim})_3]^-$ avec des cations de type (K-cryptate)⁺. Une structure similaire a été obtenue pour $\text{Co}(\text{Hbiim})_3$, où les canaux sont remplis par des molécules de méthanol et d'acétate de méthyle (27). D'autre part, pour le composé $\text{Ru}(\text{Hbiim})_3$ (7), des feuillets en "nids d'abeilles" mutuellement perpendiculaires s'entrecroisent pour former une structure tridimensionnelle compacte sans solvant.

Pour le composé racémique $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$, nous avons isolé la phase compacte sans solvant et le produit solvaté poreux ayant une structure de type "nids d'abeilles". Le motif de diffraction des rayons X de la poudre montre que le composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ sans solvant est structurellement très proche du solide $\text{Ru}(\text{Hbiim})_3$ décrit par Tadokoro et ses collaborateurs (7). Notre solvate $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6$ (diisopropyléther) présente une structure semblable à celle du solvate méthanol-acétate d'éthyle de $\text{Co}(\text{Hbiim})_3$ (27). Par ailleurs, un matériau inattendu a été obtenu quand la cristallisation du $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ s'est faite dans une atmosphère humide contenant du benzène. Dans ce cas, les molécules d'eau et de benzène jouent un rôle déterminant. La capacité de la molécule $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ à former des liens hydrogène n'est pas exprimée par des liaisons hydrogène directes entre les complexes, mais *via* des molécules d'eau stratégiquement placées. De nouveau, les liens hydrogène sont optimisés, puisqu'il y a un nombre de donneurs et d'accepteurs parfaitement complémentaire avec les trois molécules de complexe entourant n'importe quelle paire de molécules d'eau. Les couches résultantes laissent exactement l'espace nécessaire pour accueillir les molécules de benzène.

En résumé, $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ semble être une "brique" prometteuse pour le développement de matériaux sur mesure. Bien que ce complexe adopte au départ une structure compacte, il peut s'adapter à la présence de molécules "invitées" et créer un réseau comportant des cavités qui enveloppe les molécules, tel qu'observé en présence

de benzène, ou un réseau poreux comportant des canaux qui emmagasinent des molécules, comme dans le cas du solvate de l'éther di-isopropylique. Sa faible labilité en fait une entité robuste, qui pourrait être également attirante en vue de créer de composés paramagnétiques sur mesure.

Références

1. M. Tadokoro et K. Nakasuji. *Coord. Chem. Rev.* **198**, 205 (2000).
2. K. Larsson et L. Öhrström. *CrystEngComm* **5**, 222 (2003).
3. J. P. Roth, S. Lovell et J. M. Mayer. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5486 (2000).
4. F. Holmes, K. M. Jones et E. G. Torrible. *J. Chem. Soc.* 4790 (1961).
5. A. S. Abushmaleh et H. A. Goodwin. *Aust. J. Chem.* **32**, 513 (1979).
6. M. A. Martinez Lorente, F. Dahan, Y. Sanakis, V. Petrouleas, A. Bousseksou et J.-P. Tuchagues. *Inorg. Chem.* **34**, 5346 (1995).
7. M. Tadokoro, H. Kanno, T. Kitajima, H. Shimada-Umemoto, N. Nakanishi, K. Isobe et K. Nakasuji. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **99**, 4950 (2002).
8. J. Takemoto, B. Hutchinson et K. Nakamoto. *Chem. Comm.* 1007 (1971).
9. J. R. Ferraro, R. Driver, W. R. Walker et W. Wozniak. *Inorg. Chem.* **6**, 1586 (1967).
10. L. Öhrström, K. Larsson, S. Borg et S. T. Norberg. *Chem. Eur. J.* **7**, 4805 (2001).
11. M. Tadokoro, J. Toyoda, K. Isobe, T. Itoh, A. Miyazaki, T. Enoki et K. Nakasuji. *Chem. Lett.* 613 (1995).
12. M. Tadokoro, K. Isobe et K. Nakasuji. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **278**, 209 (1996).
13. Z. Malarski et L. Sobczyk. *Spectrochim. Acta* **48A**, 519 (1992).
14. A. L. Spek. *PLATON: Molecular Geometry Program*, University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands, 2000.
15. J. Rodriguez-Carvajal. *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).

16. J. E. Huheey, E. A. Keiter et R. L. Keiter, "Chimie Inorganique". De Boeck & Larcier, Bruxelles, Belgique, 1996.
17. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson et R. Taylor, (eds.), "International Tables for Crystallography, Volume C. " Kluwer Academic Press, Dordrecht (The Netherlands), 1995.
18. S. Bélanger et A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **C52**, 2588 (1996).
19. M. Leduc et A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **C50**, 1683 (1994).
20. R. Taylor et O. Kennard. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3209 (1982).
21. F. H. Allen. *Acta Crystallogr.* **B58**, 380 (2002).
22. D. T. Cromer, R. R. Ryan et C. B. Storm. *Acta Crystallogr.* **C43**, 1435 (1987).
23. B. Therrien et A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **C55**, IUC9900054 (1999).
24. R.-L. Sang et L. Xu. *Polyhedron* **25**, 2167 (2006).
25. J. C. Yoder, J. P. Roth, E. M. Gussenhoven, A. S. Larsen et J. M. Mayer. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2629 (2003).
26. B. B. Ding, Y. Q. Weng, Z. W. Mao, C. K. Lam, X. M. Chen et B. H. Ye. *Inorg. Chem.* **44**, 8836 (2005).
27. M. Tadokoro, T. Shiomi, T. Shiromizu, K. Isobe, K. Matsumoto et K. Nakasuji. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **306**, 235 (1997).



présent travail a été entrepris, ces prévisions avaient peu d'appui dans la littérature, puisque des études cristallographiques avaient démontré la formation de chélates mononucléaires pour $\text{PtI}_2(\text{Me}_2\text{biim})$ et $\text{SnMe}_2\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{biim})$ (3, 4) (Figure 1.20), alors que le complexe dinucléaire $\{\text{OReCl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_2$ (Figure 1.21) était le seul composé connu dans lequel Me_2biim agissait comme ligand pontant (5). La structure de ce dernier composé laissait toutefois entrevoir la possibilité de créer avec ce ligand des motifs di- ou polynucléaires inédits. Pour explorer son comportement, nous avons choisi les centres métalliques Zn(II) et Cd(II) , de manière à pouvoir établir des comparaisons avec nos travaux sur le biimidazole non méthylé.

5.1 Synthèse des composés

La réaction de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec 2 équivalents de Me_2biim dans l'eau produit des cristaux incolores du composé dinucléaire $[(\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim}))(\text{ClO}_4)_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ (**5-1**), contenant trois ligands Me_2biim pontants et un ligand Me_2biim terminal monodentate sur chaque atome de Zn. Quand la réaction est faite à partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le méthanol humide, l'espèce dinucléaire $[(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5-2**) est isolée. Dans le complexe **5-2**, tous les ligands Me_2biim sont pontants, les ligands monodentates terminaux du composé **5-1** étant remplacés par des ligands aqua. Nous présenterons ici la caractérisation des complexes **5-1** et **5-2**, sauf la structure cristalline du composé **5-2** qui a été entre temps rapportée (6).

Ces composés ont été caractérisés par analyse élémentaire et par spectrométrie de masse. Dans le spectre de masse FAB^+ du composé aqua (**5-2**), des pics correspondant aux ions $[\text{Zn}_2(\text{Me}_2\text{biim})_3(\text{NO}_3)_3]^+$ et $[\text{Zn}_2(\text{Me}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)_3]^+$ suggèrent que la structure dinucléaire est plutôt robuste, étant stabilisée par des ions nitrate qui ont déplacé les ligands aqua. Pour le complexe **5-1**, seulement le fragment mononucléaire $[\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)]^+$ est détecté, peut-être parce que l'unité dinucléaire n'est pas efficacement stabilisée par les ions perchlorates, qui ne sont pas de bons donneurs.

La réaction de 2 équivalents de Me₂biim avec Cd(NO₃)₂·4H₂O dans le méthanol produit un composé dinucléaire neutre identifié comme étant Cd(NO₃)₂(μ-Me₂biim)₃Cd(NO₃)₂ (**5-3**), dans lequel tous les ligands Me₂biim sont pontants. Une réaction semblable avec Cd(ClO₄)₂·6H₂O dans l'eau a produit des cristaux incolores du composé trinucéaire symétrique [(Me₂biim)(H₂O)Cd(μ-Me₂biim)₃Cd(μ-Me₂biim)₃Cd(H₂O)(Me₂biim)](ClO₄)₆ (**5-4**), qui contient un atome central de Cd coordonné à six ligands pontants Me₂biim. Chaque atome de Cd terminal est en outre lié à un ligand Me₂biim chélatant et à un ligand aqua. Quand la même réaction est faite dans un mélange eau-méthanol (rapport Cd:Me₂biim de 1:4), un composé trinucéaire non-symétrique [(Me₂biim)(H₂O)Cd(μ-Me₂biim)₃Cd(μ-Me₂biim)₃Cd(CH₃OH)(Me₂biim)](ClO₄)₆ (**5-5**) est isolé. Des structures trinucéaires similaires ont été aussi observées dans les cristaux d'un autre sel perchlorate (**6**).

Toutes les réactions des sels de Zn(II) et de Cd(II) avec Me₂biim ont produit des espèces oligomères contenant des ligands pontants. À cet égard, le ligand diméthylé diffère beaucoup de H₂biim, qui produit seulement des monomères contenant des ligands bidentates chélatés. Une différence majeure entre ces deux ligands est la solubilité beaucoup plus grande de Me₂biim, qui permet de faire les réactions directement avec les sels métalliques dans des conditions relativement douces. Au contraire, beaucoup de complexes avec H₂biim ont dû être synthétisés en utilisant la réaction de transmétallation, qui implique le complexe intermédiaire d'argent [Ag(H₂biim)](NO₃) (**7**).

Les cinq composés de Zn(II) et de Cd(II) avec Me₂biim ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X.

5.2 Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR ($4000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$) de Me_2biim libre et de ses complexes ont été enregistrés à l'état solide et les fréquences des vibrations sont présentées au tableau 5.1. Les attributions proposées sont basées sur les études précédentes faites par Perchard et Novak (8-10) sur le N-méthylimidazole et ses complexes métalliques.

Les spectres des complexes ayant des anions perchlorate **5-1**, **5-4** et **5-5** présentent les vibrations caractéristiques pour l'anion libre: une bande ν_3 très forte et large à $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ et un pic fin moins intense, qui correspond à ν_4 et apparaît à 624 cm^{-1} (1, 11, 12). Les vibrations ν_1 et ν_2 ne sont pas observées en spectroscopie infrarouge.

Les anions NO_3^- libres dans le complexe $[(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$ (**5-2**) donnent lieu à une très forte absorption ν_3 à 1391 cm^{-1} et une bande ν_2 plus faible, qui apparaît à 827 cm^{-1} (12). La vibration ν_4 est probablement cachée par la bande forte de Me_2biim à 737 cm^{-1} . Dans le complexe $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (**5-3**), tous les anions nitrato sont coordonnés, un monodentate et un bidentate pour chaque atome de cadmium. Bien que l'état de coordination puisse parfois être identifié à partir du spectre vibrationnel, les bandes observées ici à 1384 et 830 cm^{-1} ne diffèrent pas de celles d'un anion nitrate libre.

La présence de molécules d'eau et de ligands aqua dans les complexes **5-1** et **5-2** est détectée par le mode d'élongation caractéristique du groupement OH. Tandis que la fréquence $\nu(\text{O-H})$ relativement élevée ($3621, 3552\text{ cm}^{-1}$) observée pour **5-1** indique que le solvant n'est pas coordonné, la fréquence plus basse (3480 cm^{-1}) observée dans le composé **5-2** confirme la coordination de la molécule d'eau et sa participation au système de liaisons hydrogène (13). Les ligands aqua dans les composés $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{L}')(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$, où $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$ (**5-4**) ou CH_3OH (**5-5**), produisent aussi une bande $\nu(\text{O-H})$, qui apparaît à une fréquence relativement basse (3424 cm^{-1}). La présence du méthanol peut habituellement

Tableau 5.1 Fréquences infrarouges (cm^{-1}) et attributions approximatives pour Me_2biim et ses complexes avec Cd(II) et Zn(II) .

	Me_2biim	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
$\nu(\text{O-H})$		3621 m 3552 m	3480 m, ℓ		3520 m, ép 3425 m, ℓ	3520 m, ép 3436 m, ℓ
$\nu(\text{C-H})$	3135 m	3159 m, ép	3152 m		3137 m	3137 m
$\nu(\text{C-H})$	3097 f	3131 m	3127 m	3125 m		
$\nu(\text{CH}_3)$	3000 f	3030 f	3006 f			
$\nu(\text{CH}_3)$	2959 m	2962 f	2959 f	2960 f	2960 f	2960 f
Harmonique	1743 m, ℓ	1747 f, ℓ	1748 f, ℓ	1770 f	1728 f	1745 f
Harmonique	1629 m, ℓ	1636 m, ℓ	1653 f, ℓ	1650 f, ℓ	1635 m, ℓ	1632 m, ℓ
R	1511 F	1538 m	1535 f	1530 f, ép	1527 m	1527 m
R		1496 F	1498 F	1489 F	1488 F	1493 F
$\delta(\text{CH}_3)$	1471 f	1473 F	1475 F	1470 F	1460 F	1461 F
$\delta(\text{CH}_3)$	1444 F	1450 m, ép	$-^a$	1450 f		
$\delta(\text{CH}_3)$	1409 F	1415 m	$-^a$	$-^a$	1413 m	1411 m
$\nu_3(\text{NO}_3)$ libre			1391 TF	1384 TF		
R	1348 f	1368 f	1367 m, ép	1365 m, ép	1365 f	1384 f, 1365 f
R	1332 f	1345 f	1314 TF, ℓ	$-^a$	1341 f	
$\text{R}+\nu(\text{N-CH}_3)$	1282 F	1283 F	1284 F	1281 F	1282 F	1282 F
$\nu(\text{C2-C2}')$	1234 f, ép	1219 f	1220 f	1215 tf	1209 f	1209 tf
$\delta(\text{C-H})$	1130 F	1146 F	1166 f 1151 F	1155 f 1144 F	$-^b$	1144 m
$\nu_3(\text{ClO}_4)$		1091 TF, ℓ			1094 TF, ℓ	1094 TF, ℓ
$\delta(\text{C-H})$	1099 m 1091 m	$-^b$	1111 f	1100 f		
$\rho(\text{CH}_3)$	1074 m	$-^b$	1087 f	1080 f		
$\rho(\text{CH}_3)$	1028 F	1034 m	1041 m	1032 m	1032 f	1032 f

Tableau 5.1 (suite).

	Me ₂ biim	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
R	917 m	965 m 954 m 918 tf	969 m 956 m	955 m 943 m	948 m 935 m	955 f, ép 943 f
$\gamma(\text{C-H})$	881 m 871 m	881 f 871 f	888 f	880 tf	871 f	872 f
$\nu_2(\text{NO}_3)$			827 f	830 m		
$\gamma(\text{C-H})$	764 F	769 F	782 F	771 F	771 F	764 m
$\gamma(\text{C-H})$	742 F	737 F	737 F	736 F	736 F	733 F
R	689 F	686 m	687 f	680 f	684 f	684 f
R + $\nu(\text{N-CH}_3)$	663 F					
R	618 m	623 F	634 tf 627 tf			
$\nu_4(\text{ClO}_4)$		623 F			624 F	624 F
Déformation à la jonction du cycle		493 tf 471 tf	492 f 475 f	470 f	470 f	470 f
$\nu_2(\text{ClO}_4)$					450 f	450 f
Déformation à la jonction du cycle		405 f	405 f	400 f	400 f	400 f
$\delta(\text{C-N})$			370 f 350 f			

ν = élongation, δ = déformation dans le plan, γ = déformation hors plan, R = mode caractéristique du cycle.

ℓ = large; F = fort; TF = très fort; m = moyen; f = faible; tf = très faible; ép = épaulement.

^a Caché par l'absorption de NO_3^- . ^b Caché par l'absorption de ClO_4^- .

être détectée par une bande caractéristique à 1030 cm^{-1} (chapitre 3), mais elle est masquée ici par la bande ν_3 très forte de l'ion ClO_4^- .

Lors de la coordination, les vibrations dues au ligand Me_2biim subissent des déplacements divers, des variations d'intensité et des dédoublements, mais la plupart de ces changements sont relativement petits. Des modifications plus significatives dans deux régions peuvent être utiles comme diagnostic pour la coordination de Me_2biim , bien qu'elles ne puissent pas faire la différence entre les modes de liaison bidentate-chélatant, bidentate-pontant ou monodentate. Tel que noté par Perchard et Novak pour la coordination du 1-méthylimidazole (9), la bande de haute fréquence caractéristique du cycle aromatique, qui apparaît à 1512 cm^{-1} dans le ligand libre, subit dans les complexes un déplacement de $15\text{-}26\text{ cm}^{-1}$ vers des fréquences plus élevées. Ces auteurs ont aussi noté qu'un autre mode caractéristique du cycle aromatique à $\sim 910\text{ cm}^{-1}$ est déplacé de $+45\text{ cm}^{-1}$. La vibration correspondante est observée ici à 917 cm^{-1} pour Me_2biim libre et dans l'intervalle $935\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ pour les complexes. Un pic faible observé à 918 cm^{-1} pour le complexe **5-1** serait compatible avec la présence d'un cycle imidazole non coordonné dans le ligand monodentate, bien qu'il puisse aussi être dû à la vibration ν_4 normalement faible de l'anion ClO_4^- (12).

En raison de l'absence d'absorptions dans la région $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ pour Me_2biim non coordonné, les absorptions observées dans cette région ($493\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) pour les complexes doivent être causées par la coordination du ligand au métal. Des vibrations semblables ont été trouvées à 490 et 420 cm^{-1} pour les complexes de Zn et de Cd avec le ligand H_2biim (chapitre 3). Comme précédemment, elles ne sont pas attribuées aux vibrations métal-ligand, mais à des modes de torsion et/ou de déformation impliquant le lien central C2-C2' dans le cycle chélate. Il pourrait y avoir une certaine contribution des élongations M-N à ces modes, mais elle est sans doute faible, vu que les fréquences ne sont pas sensibles au remplacement de Zn par Cd dans les complexes synthétisés.

5.3 Structure cristalline du composé de Zn(II)

Le cristal **5-1** est constitué de cations $[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})]^{4+}$ (Figure 5.1) et d'anions perchlorate bien séparés les uns des autres. Le cation dinucléaire contient un "cœur" $\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}$ dans lequel trois ligands forment des ponts entre deux atomes de Zn. Un ligand Me_2biim supplémentaire est coordonné d'une façon monodentate à chaque centre métallique. Il n'y a aucun contact autour de l'atome d'azote libre des ligands non-pontants. La séparation $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ de 3,88 Å est trop grande pour permettre une interaction directe significative entre les deux centres métalliques.

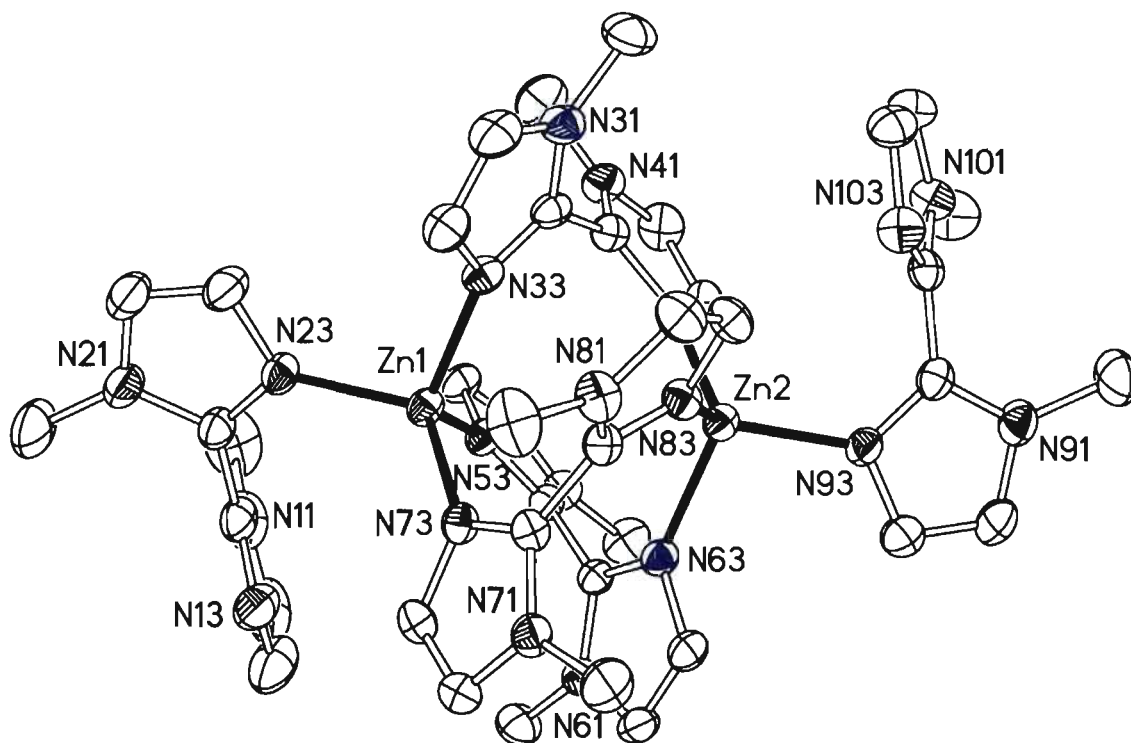


Figure 5.1. Dessin ORTEP du cation $[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})]^{4+}$ (**5-1**). Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

La géométrie de coordination autour de chaque atome de Zn correspond à un tétraèdre déformé, constitué exclusivement d'atomes d'azote. Les longueurs de liaison et les angles les plus pertinents sont présentés au tableau 5.2. Les liaisons Zn–N se situent entre 1,993(4) et 2,020(4) Å, et il n'y a aucune différence entre les ligands pontants et les ligands monodentates. Ces distances sont comparables à celles trouvées dans le complexe tétraédrique $\text{ZnCl}_2(\text{imidazole})_2$ (1,995(11) et 2,020(11) Å) (14) et plus courtes que celles observées pour la molécule tétracoordonnée $\text{Zn}(\text{biimidazole})\text{Cl}_2$ (2,064(3) Å) (voir chapitre 3). Les angles $\text{N}_{3_{\text{pont}}}\text{--Zn--N}_{3_{\text{pont}}}$ ($105,1(1)\text{--}113,0(1)^\circ$) sont près de la valeur idéale. Pour le ligand terminal monodentate, deux des angles $\text{N}_{3_{\text{r}}}\text{--Zn--N}_{3_{\text{pont}}}$ varient entre $99,8(1)$ et $105,0(2)^\circ$, tandis que le troisième est de $\sim 121^\circ$. Ces grands angles ($\text{N}_{23}\text{--Zn1--N}_{73}$ et $\text{N}_{83}\text{--Zn2--N}_{93}$) sont situés au voisinage du cycle imidazole non-coordonné.

À cause de l'encombrement stérique des groupements N-méthyles, les molécules Me_2biim ne sont pas planes, les cycles imidazole étant décalés l'un par rapport à l'autre par rotation autour du lien C2--C2' . Pour les ligands pontants, l'angle dièdre est de $\sim 66^\circ$, semblable à ceux observés dans $\{\text{ORECl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_2$ ($\sim 62^\circ$) (5) et $[(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$ ($67\text{--}76^\circ$) (6). Pour les ligands terminaux, les angles dièdres sont $\sim 72^\circ$ et $\sim 57^\circ$, respectivement. Dans cette conformation, les deux groupements méthyles sont loin l'un de l'autre et l'encombrement stérique entre le cycle de l'imidazole non-coordonné et les ligands pontants est réduit au minimum.

Les distances et les angles internes dans les cycles de l'imidazole sont normaux et aucune différence appréciable n'est notée entre les cycles coordonnés et non-coordonnés. Contrairement aux chélates du biimidazole non-méthylé, où la fermeture du cycle réduit l'angle C2'--C2--N_3 à une valeur $\sim 15^\circ$ au-dessous de celle de l'angle C2'--C2--N_1 , ces angles dans **5-1** ne manifestent aucune différence appréciable tant pour les ligands pontants que pour les non-pontants.

Tableau 5.2 Distances (Å) et angles (°) pour le complexe **5-1**. Les valeurs moyennes sont présentées entre parenthèses carrées.

Zn1–N23	2,010(4)	Zn2–N43	2,020(4)
Zn1–N33	2,018(4)	Zn2–N63	2,019(4)
Zn1–N53	2,013(4)	Zn2–N83	2,010(4)
Zn1–N73	1,993(4)	Zn2–N93	2,012(4)
N23–Zn1–N33	104,8(2)	N93–Zn2–N43	105,0(2)
N23–Zn1–N53	103,2(2)	N93–Zn2–N63	99,8(2)
N23–Zn1–N73	120,3(2)	N93–Zn2–N83	121,9(2)
N33–Zn1–N53	112,9(2)	N43–Zn2–N63	113,0(2)
N33–Zn1–N73	105,7(2)	N43–Zn2–N83	111,5(2)
N53–Zn1–N73	110,0(2)	N63–Zn2–N83	105,1(2)
<i>Ligands terminaux</i>			
C22–N23–Zn1	128,5(3)	C92–N93–Zn2	127,7(3)
C24–N23–Zn1	124,6(4)	C94–N93–Zn2	126,2(4)
C22–C12–N11	123,1(6)	C102–C92–N91	124,7(5)
C22–C12–N13	125,1(5)	C102–C92–N93	124,5(4)
C12–C22–N21	122,3(5)	C92–C102–N101	125,3(4)
C12–C22–N23	127,3(5)	C92–C102–N103	123,4(5)
N11–C12–C22–N21	72,3(8)	N13–C12–C22–N23	72,4(8)
N91–C92–C102–N101	60,8(7)	N93–C92–C102–N103	53,9(7)
<i>Ligands pontants</i>			
C2–N3–Zn1	130,8(3)-131,5(3) [131,2(3)]	C2–N3–Zn2	130,5(3)-131,7(3) [130,9(3)]
C4–N3–Zn1	121,8(3)-123,0(3) [122,5(3)]	C4–N3–Zn2	121,3(3)-122,8(3) [122,2(3)]
C2'–C2–N1	123,1(4)-125,3(3) [124,6(4)]	C2'–C2–N3	124,1(4)-127,5(3) [125,4(4)]
N31–C32–C42–N41	–68,4(7)	N33–C32–C42–N43	–59,1(7)
N51–C52–C62–N61	–69,2(7)	N53–C52–C62–N63	–63,4(7)
N71–C72–C82–N81	–67,6(7)	N73–C72–C82–N83	–66,9(7)

Pour les ligands pontants, les angles internes Zn–N3–C2 (moy. $131,1(3)^\circ$) sont systématiquement plus grands que les angles externes Zn–N3–C4 (moy. $122,4(3)^\circ$), tel que rapporté pour $\{\text{ORECl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_2$ (5) et $[(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$ (6). Pour les ligands monodentates terminaux, la différence est beaucoup plus petite, les angles moyens étant $128,1(3)^\circ$ pour l'angle Zn–N3–C2 et $125,4(4)^\circ$ pour Zn–N3–C4.

La conformation des ligands pontants fait en sorte que, pour chacun des ligands, l'un de cycles est parallèle et vis-à-vis d'un cycle d'un autre ligand (Figure 5.1). Les distances intramoléculaires cycle-cycle de $\sim 3,3$ Å, légèrement plus petites que la distance de van der Waals caractéristique des cycles aromatiques, suggère la présence d'interactions d'empilement de type π - π , qui favorisent sans aucun doute l'intégrité structurale de l'unité $\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}$.

La maille élémentaire est représentée à la figure 5.2. On constate qu'il n'y a pas d'interactions particulières entre les cations complexes. Ils s'empilent séparément les uns des autres en s'entourant de contre-ions ClO_4^- .

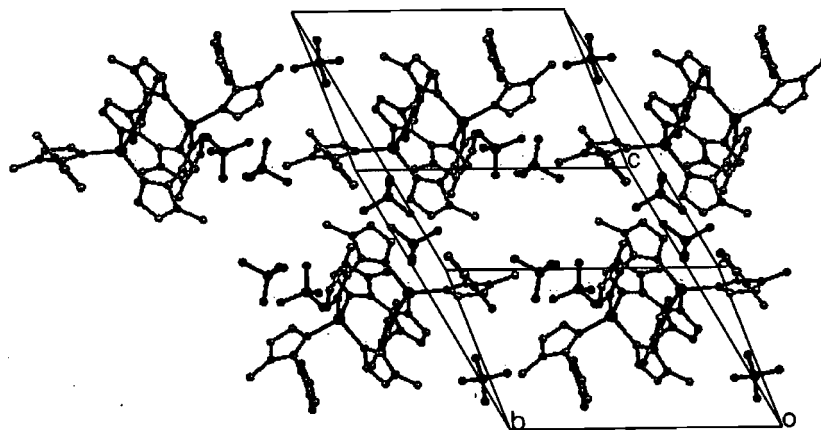


Figure 5.2. Diagramme de la maille élémentaire de $[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_4$ (5-1). Une seule orientation est représentée pour chacun des quatre anions perchlorates indépendants.

5.4 Structures cristallines des complexes de Cd(II)

Le composé **5-3** est constitué d'espèces dinucléaires neutres $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Figure 5.3), dans lesquelles les deux atomes de Cd sont pontés par trois ligands Me_2biim , tel que noté ci-dessus pour le composé dinucléaire de Zn. Cependant, dans ce cas-ci, le métal est hexacoordonné, deux ligands nitrato formant en tout trois liens Cd–O avec chaque atome de Cd. Le motif asymétrique comprend deux molécules indépendantes, mais leur stéréochimie et leur structure sont très semblables. Deux des quatre ligands nitrato indépendants dans chaque molécule sont désordonnés sur deux ou trois positions. Cependant, ces diverses dispositions locales correspondent toujours à un nitrate monodentate et un nitrate bidentate. Deux des trois structures locales pour la molécule Cd1/Cd2 sont représentées dans la figure 5.3. Elles diffèrent par l'arrangement des ligands nitrato attachés à l'atome Cd2 (côté droit de la figure). Pour l'arrangement **a** (occupation de 32%), les ligands nitrato bidentates sont sur le même côté de l'axe Cd–Cd, tandis que dans **b** (occupation de 45%), ils sont sur des côtés opposés. La troisième structure locale (occupation de 23%) est semblable à **b**, le nitrato monodentate adoptant une orientation légèrement différente.

La géométrie de coordination autour des centres Cd(II) peut être décrite comme un octaèdre très déformé. Le tableau 5.3 donne les détails de la sphère de coordination pour les structures locales les plus abondantes. Les autres composantes du désordre présentent des caractéristiques structurales très semblables. La plupart des longueurs de liaisons Cd–N sont entre 2,256(4) et 2,325(5) Å (moyenne 2,287 Å), valeurs semblables à celles trouvées dans les composés du biimidazole (voir chapitre 3). Il n'y a aucune explication évidente au fait que l'une des distances Cd–N soit plus grande (2,372(4) Å). Ceci pourrait être un effet produit artificiellement par le désordre. Les distances Cd–O les plus courtes dans **5-3** correspondent bien à celle du lien Cd–O(nitrato) de 2,381(6) Å présent dans un des complexes avec le biimidazole (voir chapitre 3), mais elles couvrent un large intervalle atteignant 2,592(4) Å.

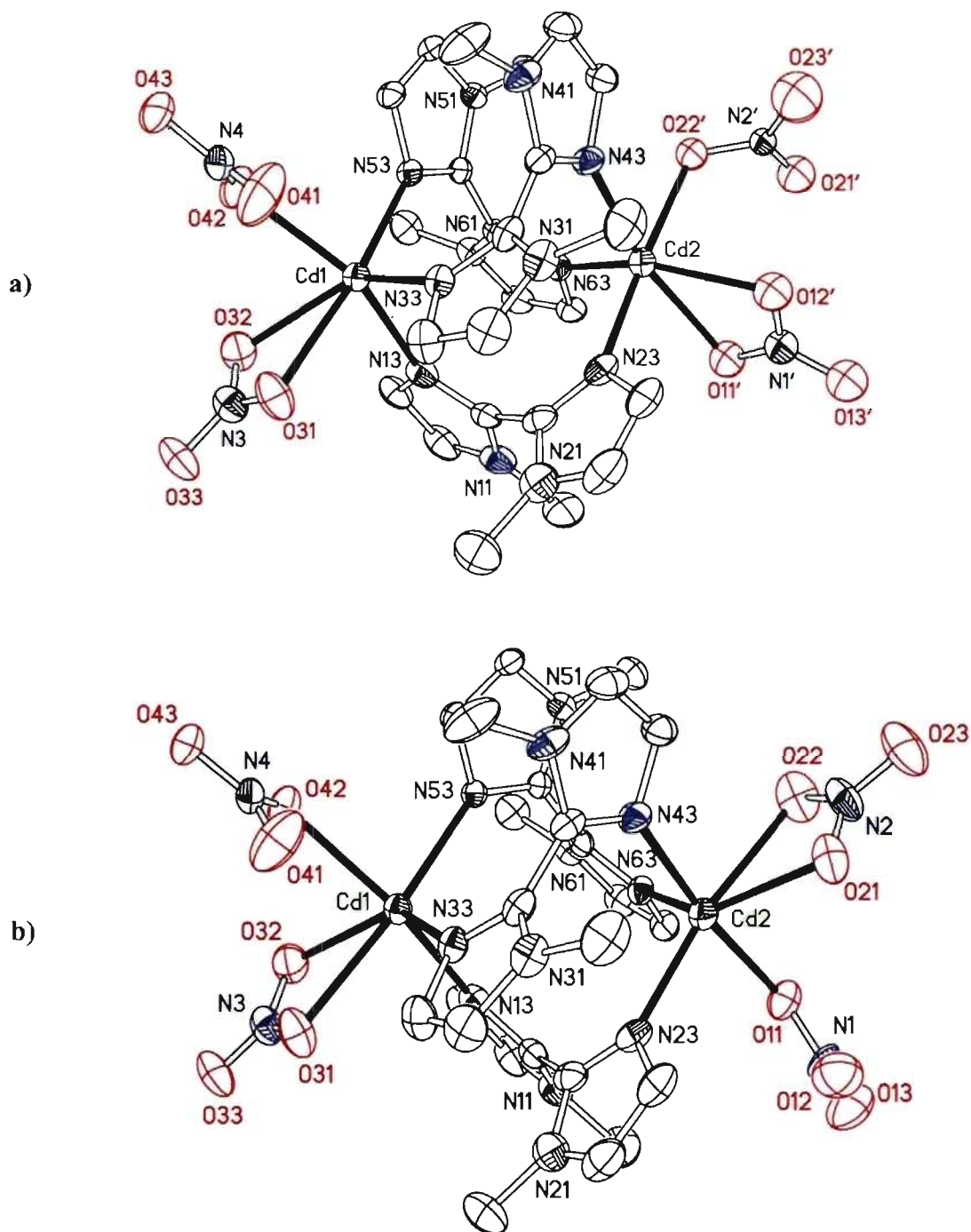


Figure 5.3. Dessins ORTEP du composé $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (**5-3**). Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30% et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les deux structures locales diffèrent par l'orientation des deux ligands nitrato N1 et N2 (côté droit).

Tableau 5.3 Distances (Å) et angles (°) pour le complexe **5-3**.

Cd1–N13	2,317(5)	Cd3–N73	2,372(4)
Cd1–N33	2,256(4)	Cd3–N93	2,290(4)
Cd1–N53	2,317(4)	Cd3–N113	2,251(5)
Cd1–O31	2,487(5)	Cd3–O51	2,592(4)
Cd1–O32	2,486(5)	Cd3–O52	2,351(4)
Cd1–O42	2,414(5)	Cd3–O61	2,448(6)
Cd2–N23	2,276(6)	Cd4–N83	2,266(5)
Cd2–N43	2,325(5)	Cd4–N103	2,299(5)
Cd2–N63	2,275(4)	Cd4–N123	2,289(5)
Cd2–O11	2,444(12) ^a	Cd4–O71	2,515(10) ^a
Cd2–O21	2,349(7) ^a	Cd4–O81	2,423(11) ^a
Cd2–O22	2,534(11) ^a	Cd4–O82	2,470(8) ^a
N3–Cd1–N3	94,6(2)-103,7(2)	N3–Cd3–N3	93,1(2)-102,6(2)
N3–Cd2–N3	95,0(2)-104,5(2)	N3–Cd4–N3	100,2(2)-102,0(2)
O–Cd1–O (chelate)	49,8(2)	O–Cd3–O (chelate)	50,8(2)
O–Cd2–O (chelate)	50,7(2) ^a	O–Cd4–O (chelate)	51,3(3) ^a
N3–Cd1–O (bident.)	136,6(2), 169,4(2)	N3–Cd3–O (bident.)	148,9(2), 158,7(2)
N3–Cd1–O (monodent.)	142,5(2)	N3–Cd3–O (monodent.)	167,1(2)
N3–Cd2–O (bident.)	134,1(2), 171,0(3) ^a	N3–Cd4–O (bident.)	137,(3), 168,7(3) ^a
N3–Cd2–O (monodent.)	173,2(4) ^a	N3–Cd4–O (monodent.)	167,3(3) ^a
C2–N3–Cd1	132,2(4)-134,4(4) [133,0(4)]	C2–N3–Cd3	131,4(4)-135,7(4) [133,6(4)]
C4–N3–Cd1	118,3(4)-122,4(4) [120,7(4)]	C4–N3–Cd3	118,6(4)-122,0(4) [119,8(4)]
C2–N3–Cd2	130,3(4)-133,6(4) [131,5 (4)]	C2–N3–Cd4	131,5(4)-133,2(4) [133,1(4)]

^a Pour le modèle le plus abondant (Cd2 45% et Cd4 58%)

Tableau 5.3 (suite).

C4–N3–Cd2	120,0(4)-123,7(4) [122,1(4)]	C4–N3–Cd4	122,4(4)-122,5(4) [122,4(4)]
C2'–C2–N1	121,5(6)-123,3(5) [122,4(6)]	C2'–C2–N3	126,5(6)-129,9(5) [127,3(6)]
N11–C12–C22–N21	–76,8(8)	N13–C12–C22–N23	–84,2(9)
N31–C32–C42–N41	–71,6(8)	N33–C32–C42–N43	–82,8(9)
N51–C52–C62–N61	–78,1(7)	N53–C52–C62–N63	–85,9(8)
N71–C72–C82–N81	73,8(8)	N73–C72–C82–N83	80,9(9)
N91–C92–C102–N101	86,5(7)	N93–C92–C102–N103	93,1(8)
N111–C112–C122–N121	72,3(9)	N113–C112–C122–N123	78,7(9)

Les angles autour du métal présentent de grandes déviations par rapport aux valeurs attendues pour un octaèdre parfait. Les angles N–Cd–N sont systématiquement plus grands que 90°, les valeurs se situant entre 93,1(2) et 104,5(2)°. Ce comportement est compatible avec les exigences stériques faibles des ligands nitrato bidentates autour du centre métallique. Les angles de liaison trans varient de 134,1(2) à 173,2(4)°, ce qui n'est pas inattendu compte tenu du petit angle chélate (~51°) du nitrate bidentate.

Certaines caractéristiques structurales des ligands pontants notées dans le composé **5-1** sont aussi observées pour **5-3**. Cependant, la tension à la jonction des cycles aromatiques, telle que mesurée par la différence entre les angles C2'–C2–N3 et C2'–C2–N1, est un peu plus grande (~4,9°) que pour le composé de Zn (< 1°), bien que certainement moins grande que pour les composés chélates Cd-biimidazole (~7°) (voir chapitre 3). Les angles internes Cd–N3–C2 sont, en moyenne, ~10° plus grands que les angles externes Cd–N3–C4, comparativement à la valeur de ~8,7° observée pour le composé de Zn. De nouveau, les deux cycles imidazole ne sont pas coplanaires, l'angle dièdre étant ~80°, ce qui est ~15° supérieur à celui trouvé pour le composé de Zn (**5-1**). La séparation Cd...Cd de 4,83 Å est ~1 Å au-dessus de la distance Zn...Zn dans **5-1**.

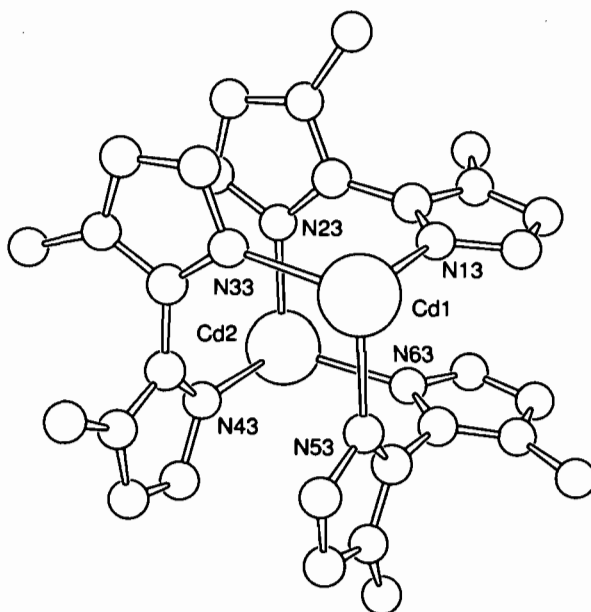


Figure 5.4. Diagramme simplifié de la molécule $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (5-3) sans les ligands nitrato, illustrant les orientations parallèles des cycles imidazole.

Une représentation simplifiée de la molécule dinucléaire, sans les nitrates, est fournie à la figure 5.4. On constate que chaque cycle imidazole est parallèle à un cycle dans un ligand adjacent et que le degré de recouvrement est grand. La distance cycle-cycle moyenne ($\sim 3,3$ Å) est légèrement inférieure à la somme des rayons de van der Waals pour un cycle aromatique et elle suggère la présence d'interactions π - π "stacking" significatives.

Des diagrammes de la maille élémentaire sont représentés aux figures 5.5 et 5.6. Les molécules cristallisent en couches parallèles au plan ac . Une couche donnée contient des molécules d'un seul type, bien séparées les unes des autres. Les couches de molécules Cd1/Cd2 alternant avec les couches de molécules Cd3/Cd4 dans la direction de l'axe b .

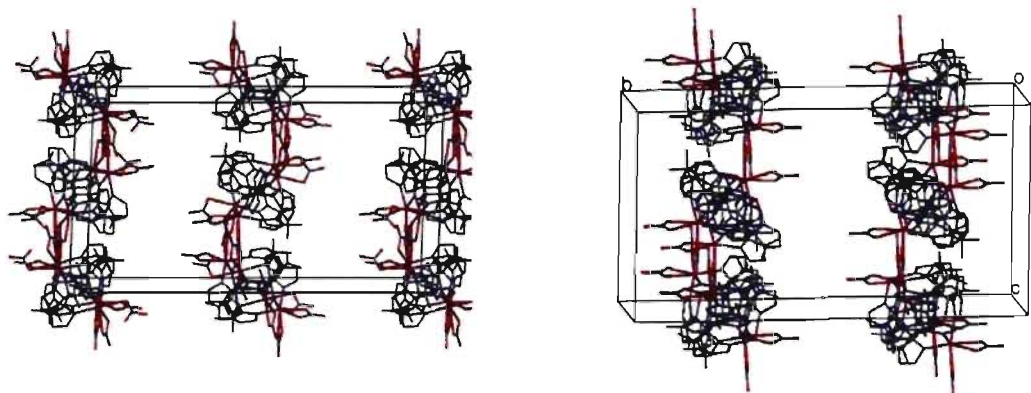
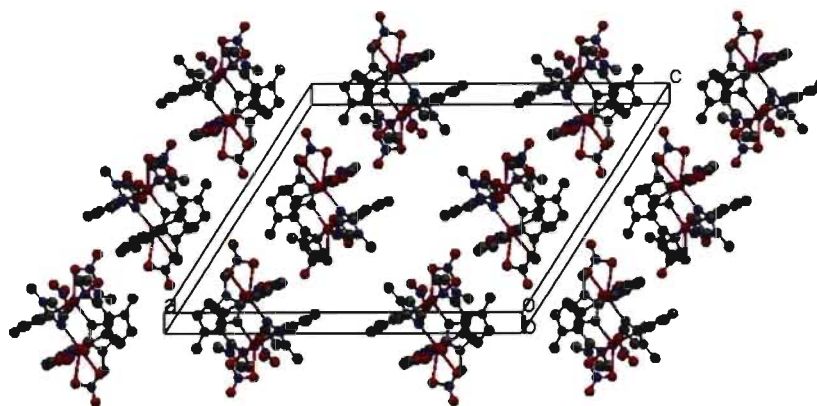


Figure 5.5. Couches de molécules $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (5-3) perpendiculaires à l'axe b (horizontale, dans le plan de la figure). Les couches à $y = 0$ et $\frac{1}{2}$ (gauche) contiennent seulement des molécules de type A (Cd1/Cd2), alors que celles qui se trouvent à $y \sim \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ contiennent seulement des molécules de type B (Cd3/Cd4).



Figures 5.6. Couches de molécules de type A dans la maille de $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (5-3). Une seule des formes désordonnées est représentée. La couche consiste en une grille de molécules bien séparées les unes des autres, alignées selon les axes a et c . Les molécules de type B forment des couches très semblables.

Les cristaux **5-4** et **5-5** sont isostructuraux et constitués d'anions perchlorate et d'espèces cationiques trinuécléaires $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{L})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{L}')(\text{Me}_2\text{biim})]^{6+}$. La figure 5.7 représente le cation symétrique diaqua **5-4** ($\text{L} = \text{L}' = \text{H}_2\text{O}$), tandis que le cation aqua-méthanol **5-5** ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, $\text{L}' = \text{CH}_3\text{OH}$) est illustré à la figure 5.8.

Un cristal récemment étudié par Sang et Xu (6) contient, dans la même maille, ce cation diaqua **5-4** et une espèce bis-perchlorato ($\text{L} = \text{L}' = \text{ClO}_4^-$). Les deux cations sont sur des centres d'inversion cristallographiques. Dans le cas présent, les cations ne possèdent pas de centre de symétrie cristallographique, mais les unités trinuécléaires sont approximativement centrosymétriques. Elles consistent en deux ensembles de trois ligands pontants Me_2biim , qui connectent l'atome central ($\text{Cd}_c = \text{Cd2}$) avec les atomes

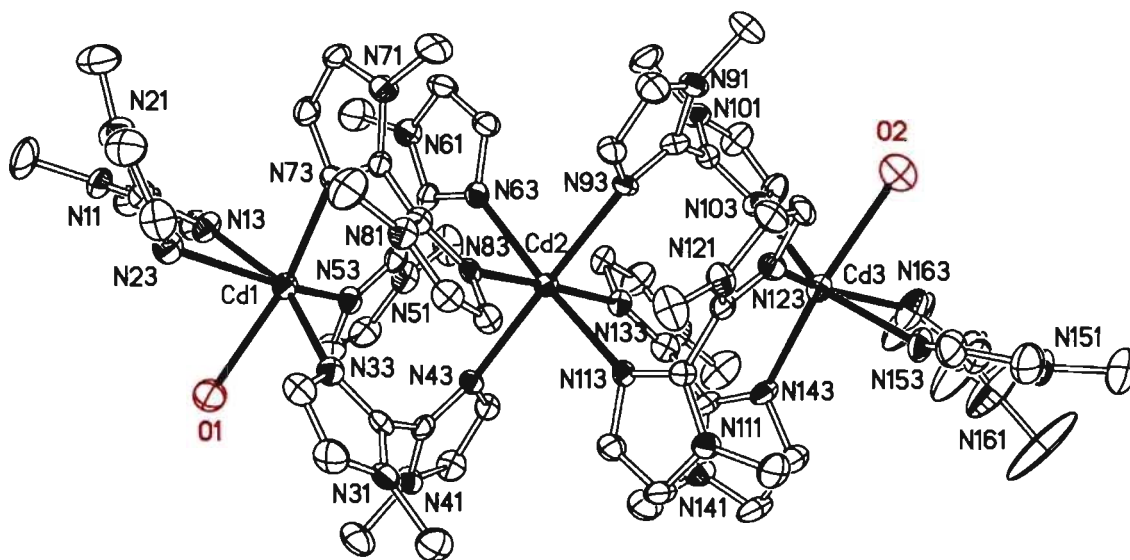


Figure 5.7. Dessin ORTEP du cation $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{biim})]^{6+}$ (**5-4**). Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

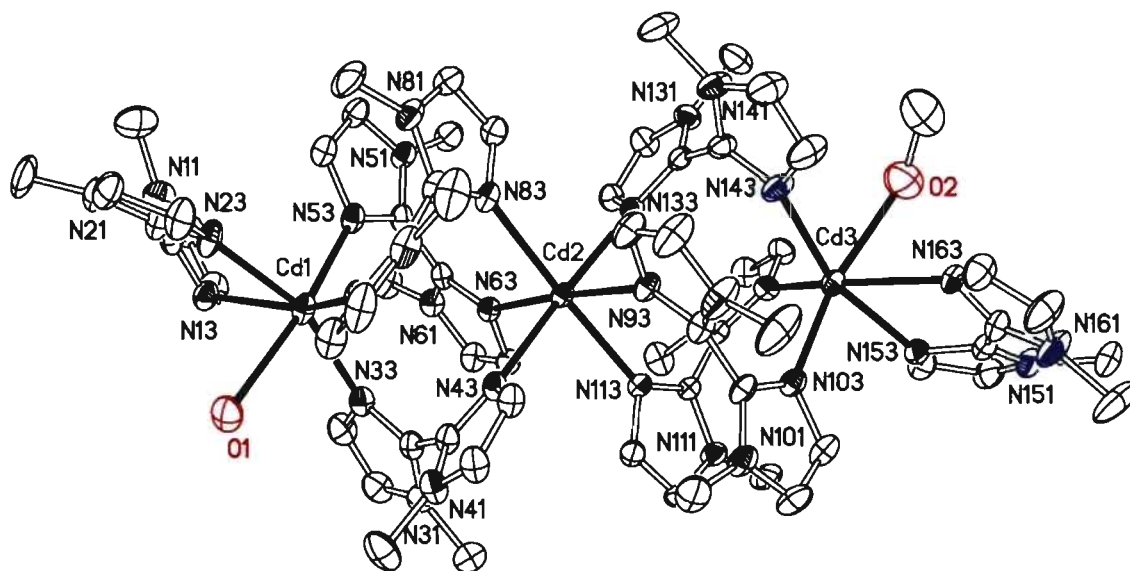


Figure 5.8. Dessin ORTEP du cation $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Me}_2\text{biim})]^{6+}$ (**5-5**). Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

terminaux ($\text{Cd}_t = \text{Cd1}$ et Cd3). Chaque atome Cd_t forme des liens supplémentaires avec une molécule eau/méthanol et un ligand chélatant bidentate Me_2biim . Pour les cristaux **5-4** et **5-5**, l'une des distances $\text{Cd}_c \cdots \text{Cd}_t$ (4,79 Å) est semblable à celle observée dans le complexe dinucléaire **5-3**, tandis que l'autre est un peu plus longue (5,02 Å). Les trois atomes de Cd sont approximativement colinéaires, avec un angle $\text{Cd1}-\text{Cd2}-\text{Cd3}$ de $178,32(2)^\circ$ pour **5-4** et $177,43(1)^\circ$ pour **5-5**. Dans le cristal mixte diaqua/dipерchlorato (**6**), les trois atomes de Cd sont colinéaires et les distances $\text{Cd}_c \cdots \text{Cd}_t$ (~4,94 Å) sont égales à cause du centre d'inversion cristallographique.

Les trois centres métalliques sont hexacoordonnés. Les distances et les angles les plus pertinents pour les composés **5-4** et **5-5**, donnés au tableau 5.4, sont en accord avec ceux publiés par Sang et Xu (**6**).

Tableau 5.4 Distances (Å) et angles (°) pour les complexes 5-4 et 5-5.

	5-4	5-5
Cd1-N _{pont}	2,245(6)–2,315(6)	2,252(5)–2,310(4)
Cd2-N _{pont}	2,381(6)–2,426(6)	2,373(4)–2,432(4)
Cd3-N _{pont}	2,276(6)–2,285(6)	2,260(5)–2,292(4)
Cd1-N _{ch}	2,316(6), 2,572(7)	2,321(4), 2,560(4)
Cd3-N _{ch}	2,331(7), 2,448(8)	2,337(5), 2,435(6)
Cd–O (H ₂ O)	2,503(6), 2,567(8)	2,485(4)
Cd–O (CH ₃ OH)		2,552(7)
N _{pont} –Cd2–N _{pont} <i>cis</i>	86,1(2)–94,1(2)	86,0(2)–93,5(2)
N _{pont} –Cd2–N _{pont} <i>trans</i>	176,7(2)–178,6(2)	176,0(2)–177,2(2)
N _{pont} –Cd1–N _{pont}	100,9(2)–105,4(2)	101,4(2)–104,0(2)
N _{ch} –Cd1–N _{ch}	71,6(2)	72,1(2)
N _{ch} –Cd1–O	83,0(2), 84,2(2)	82,7(2), 84,5(2)
N _{pont} –Cd1–O <i>cis</i>	84,2(2), 91,4(2)	78,0(2), 91,3(2)
N _{pont} –Cd1–O <i>trans</i>	165,6(2)	165,0(2)
N _{pont} –Cd1–N _{ch} <i>cis</i>	82,8(2)–97,5(2)	82,6(2)–98,8(2)
N _{pont} –Cd1–N _{ch} <i>trans</i>	154,7(2), 160,2(2)	154,6(2), 161,3(2)
N _{pont} –Cd3–N _{pont}	99,7(2)–102,9(2)	98,8(2)–104,9(2)
N _{ch} –Cd3–N _{ch}	71,4(3)	73,5(2)
N _{ch} –Cd3–O	78,9(3), 82,6(3)	80,2(2), 80,5(2)
N _{pont} –Cd3–O <i>cis</i>	77,1(2), 88,3(2)	77,6(2), 90,8(2)
N _{pont} –Cd3–O <i>trans</i>	168,7(3)	166,2(2)
N _{pont} –Cd3–N _{ch} <i>cis</i>	86,6(2)–97,5(2)	85,7(2)–97,6(2)
N _{pont} –Cd3–N _{ch} <i>trans</i>	155,7(2), 158,6(2)	157,2(2), 159,3(2)

Tableau 5.4 (suite).

	5-4	5-5
Cd1-N3-C2 chélate (moy.)	108,5(6)	108,2(4)
Cd1-N3-C4 chélate (moy.)	134,2(6)	134,1(4)
Cd1-N3-C2 pontant (moy.)	130,2(5)	130,5(3)
Cd1-N3-C4 pontant (moy.)	122,7(5)	122,6(4)
Cd1-N3-C4 chélate (moy.)	134,2(6)	134,1(4)
Cd1-N3-C2 pontant (moy.)	130,2(5)	130,5(3)
Cd1-N3-C4 pontant (moy.)	122,7(5)	122,6(4)
Cd1-N3-C4 chélate (moy.)	134,2(6)	134,1(4)
Cd3-N3-C2 pontant (moy.)	131,6(5)	131,3(3)
Cd3-N3-C4 pontant (moy.)	122,1(5)	122,3(4)
C2'-C2-N3 pontant (moy.)	126,6(7)	126,4(4)
C2'-C2-N1 pontant (moy.)	122,8(7)	123,1(5)
C2'-C2-N3 chélate (moy.)	119,5(8)	119,7(4)
C2'-C2-N1 chélate (moy.)	128,5(5)	128,7(5)
N1-C2-C2'-N1' chélate (moy.)	45(2)	46(2)
N3-C2-C2'-N3' chélate (moy.)	32(2)	35(2)
N1-C2-C2'-N1' pontant (moy.)	69(2)	68(2)
N3-C2-C2'-N3' pontant (moy.)	71(2)	71(2)

La coordination autour de l'atome central Cd2 comprend six atomes d'azote appartenant à six ligands Me₂biim pontants. Dans les deux cristaux, la longueur des liens Cd2–N varie entre 2,373(4) et 2,432(4) Å (moy. 2,404 Å). L'écart par rapport aux angles attendus pour un octaèdre parfait est petit, les angles N–Cd2–N cis ayant des valeurs entre 86,0(2)° et 94,1(2)° et les angles trans étant dans l'intervalle 176,0(2)-178,6(2)°. L'octaèdre moins régulier autour des deux atomes terminaux Cd_t renferme cinq atomes d'azote provenant de trois ligands Me₂biim pontants et d'un autre ligand Me₂biim chélatant. La sixième position est occupée par un ligand aqua dans le composé symétrique **5-4** et par un ligand aqua sur Cd1 et un ligand méthanol sur Cd3 dans le composé non-symétrique **5-5**. Les deux ligands liés par O dans les composés **5-4** et **5-5** sont orientés selon des directions opposées, comme le montrent clairement les figures 5.7 et 5.8.

Chaque ligand pontant est lié à deux atomes de Cd. Les liens Cd_t–N_{pont} avec les ligands pontants (2,245(6)-2,315(6) Å, moy. 2,282 Å) sont plus courts de ~0,12 Å que ceux autour de l'atome central Cd2. Les angles autour de l'atome central ne sont pas très différents de 90°, mais ceux autour des atomes terminaux N_{pont}–Cd_t–N_{pont} (moy. 102,2°) sont très au-dessus de 90°. Ces résultats montrent clairement que l'environnement des atomes de Cd terminaux est moins encombré, puisque les petits ligands H₂O/MeOH et le ligand Me₂biim chélatant occupent beaucoup moins d'espace. Les liens Cd–N_{ch} (Me₂biim chélaté) sont moins uniformes: chaque ligand forme un lien court (2,316(6)-2,337(5) Å), tandis que le deuxième lien est plus long et couvre une intervalle plus large (2,435(6)-2,572(7) Å). Les liens Cd–N_{ch} longs ne sont pas dans le plan du cycle imidazole, comme l'indique la distance Cd-plan, dont la valeur moyenne est de 1,45 Å, comparativement à celle de 0,60 Å observée pour le lien court.

Les liens Cd–OH₂ dans **5-4** sont 2,503(6) et 2,567(8) Å, tandis que dans le cristal **5-5**, le lien Cd–O(H)CH₃ (2,550(6) Å) est plus long que le lien Cd–OH₂ (2,483(4) Å). Ils sont sensiblement plus longs que la distance typique de 2,318 Å attendue pour un lien Cd–OH₂ (15).

Les angles $N_{ch}-Cd-N_{ch}$ dans les cycles chélates sont de $\sim 72^\circ$, valeur semblable à celles trouvées dans les complexes de Zn(II) et Cd(II) avec H_2biim (16). Ce petit angle, la petite taille du ligand oxygéné et les contraintes stériques imposées par les ligands pontants conduisent à d'importantes distorsions de l'octaèdre autour des deux atomes de Cd terminaux: les angles trans autour des atomes Cd1 et Cd3 varient entre $154,6(2)$ et $161,3(3)^\circ$.

Les angles dièdres entre les cycles d'imidazole dans les ligands pontants sont $\sim 70^\circ$, valeur semblable à celles observées pour les composés de Zn **5-1** ($\sim 66^\circ$) et **5-2** (67 et 76°) (6), bien que légèrement plus petite que celle trouvée dans le composé dinucléaire de Cd **5-3** (80°). Dans cette conformation, il n'y a aucune répulsion méthyle-méthyle. D'autre part, dans les ligands Me_2biim chélatants, l'encombrement stérique entre les groupements méthyles provoque une torsion de $32-46^\circ$ autour du lien intercycle $C2-C2'$ et amène les deux cycles imidazole hors du plan. Cet angle est probablement un bon compromis pour réduire au minimum les interactions méthyle-méthyle tout en préservant une certaine connexion de type π entre les deux cycles aromatiques d'imidazole (17). Une torsion similaire de 28° est observée dans le composé $SnMe_2Br_2(Me_2biim)$ (3).

Même quand ils sont pontants, les ligands Me_2biim sont sensiblement déformés. Les angles internes et externes $Cd-N-C$ montrent des grandes différences. Bien qu'ils diffèrent par seulement 4° dans le composé oxo-rhénium $\{OReCl_2\}_2(\mu-O)(\mu-biimMe_2)_2$ (5), de très grandes différences sont notées dans le présent complexe de Cd. L'effet est particulièrement grand autour de l'atome central Cd2, où les angles $Cd-N3-C2$ sont de $\sim 20^\circ$ plus grands que les angles $Cd-N3-C4$ (valeurs moyennes: $137,2$ vs $116,7^\circ$). Les différences restent aussi assez grandes pour les unités terminales (131 vs 122°). De plus, le lien $Cd-N$ est en général hors du plan du cycle imidazole pour les trois atomes de Cd. Les distances $Cd-plan$ ont une valeur moyenne de $0,27 \text{ \AA}$ et peuvent s'étendre jusqu'à $0,50 \text{ \AA}$. La distorsion à la jonction du cycle est moins importante que dans les chélates, puisque les angles internes et externes autour C2 diffèrent par $\sim 9^\circ$ pour les ligands non-

pontants et par seulement $\sim 3^\circ$ pour les ligands pontants. Ainsi, la présence des ligands chélatants introduit une tension importante dans la structure de ces composés trinucéaires. D'autre part, plusieurs interactions intramoléculaires d'empilement de type π - π , semblables à ceux de la figure 5.4, se manifestent entre les cycles d'imidazole, avec une distance moyenne $\sim 3,2$ Å entre les centres de cycles.

Six ions perchlorate sont incorporés dans le réseau et ils sont liés par des forces coulombiennes et des liens hydrogène aux ligands aqua et méthanol. Un diagramme de la maille élémentaire est représenté à la figure 5.9. La moitié des cations trinucéaires se trouvent à l'horizontale dans le plan de la figure, alors que l'autre moitié est perpendiculaire à ce plan. Ces cations sont entourés d'anions perchlorates.

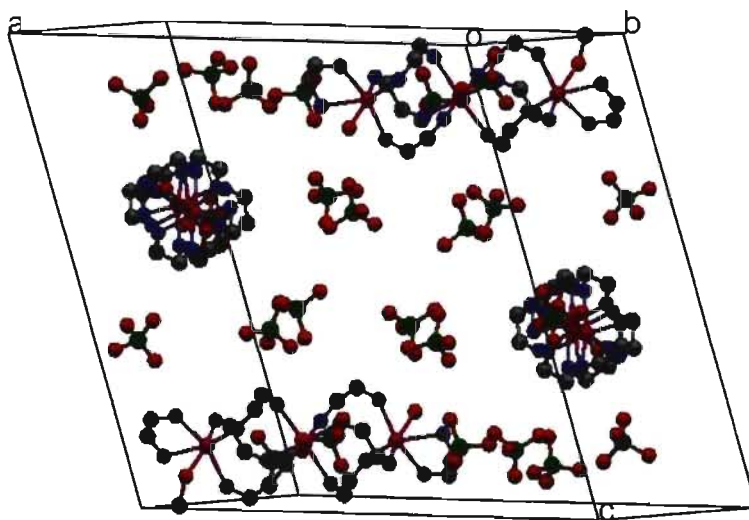


Figure 5.9. Représentation simplifiée de la maille élémentaire de $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Me}_2\text{biim})](\text{ClO}_4)_6$ (**5-5**). Pour les ligands Me_2biim , seuls les atomes N3-C2-C2'-N3' définissant le cycle chélate sont représentés.

5.5 Discussion

5.5.1 Réactivités de H₂biim et de Me₂biim

La coordination de Me₂biim avec Zn(II) et Cd(II) diffère grandement du comportement du ligand H₂biim observé pour les mêmes centres métalliques (18) (voir aussi chapitre 3). Cette différence peut être attribuée à deux facteurs principaux:

- i) le ligand H₂biim coordonné en mode bidentate participe à des liens hydrogène intermoléculaires pour former un réseau étendu, tandis que Me₂biim coordonné est incapable de former des liaisons hydrogènes;
- ii) les groupements N-méthyles du ligand Me₂biim font tourner les deux cycles imidazole hors du plan, ce qui change l'orientation relative des paires d'électrons libres des atomes donneurs et conduit à des préférences structurales différentes.

À l'état solide, H₂biim adopte la conformation *anti* et crée des rubans infinis en formant des liaisons hydrogène N-H...N complémentaires (19). La cohésion *via* les interactions π - π "stacking" entre les rubans parallèles conduit à une diminution drastique de sa solubilité. En conséquence, il faut avoir recours à des temps de réaction longs et à des conditions vigoureuses pour produire une réaction avec le ligand non-dissous. Au contraire, l'incapacité du Me₂biim à former des liens hydrogène avec lui-même fait en sorte qu'il est très soluble dans les solvants habituels et les réactions peuvent être faites en milieu homogène dans des conditions beaucoup plus douces.

5.5.2 Géométrie des ligands chélatés et pontés

Le ligand H₂biim non-substitué agit habituellement comme un agent chélatant dans des espèces monomères, où il est forcé d'adopter une conformation *syn*. Les deux cycles imidazole sont coplanaires et la résonance entre les deux systèmes π aromatiques est maintenue. Ces complexes participent à des systèmes étendus de liaisons hydrogène, où les deux groupements N-H forment des liens hydrogène forts avec des anions

coordonnés ou libres, ou des molécules de solvant. Ces interactions constituent un facteur de stabilisation important pour la structure de ces complexes métalliques. Le comportement du ligand Me_2biim est différent, à cause de la proximité des deux groupements N-Me . Les deux cycles imidazole du Me_2biim ne sont plus dans le même plan et le ligand préfère ponter deux centres métalliques différents, quoique la formation de chélates reste possible.

Dans une molécule de H_2biim non-déformée agissant comme un ligand chélatant bidentate, les vecteurs orientés le long des paires d'électrons libres se rencontreraient à 4,9 Å des donneurs N3 (Schéma 5.2). Tel que décrit dans les chapitres précédents, pour favoriser la coordination au métal, les deux cycles imidazole pivotent dans le plan du ligand, afin de rapprocher les deux atomes N3 l'un de l'autre. Dans une série de complexes, ce déplacement réduit l'angle θ à la connexion C2-C2' de 125 à $\sim 117^\circ$. Ainsi, les atomes métalliques peuvent former des liens à des distances normales, bien que le vecteur M-N dévie toujours d'environ 13° de la direction idéalisée de la paire d'électrons libres ($\phi \sim 115^\circ$, $\phi' \sim 140^\circ$).

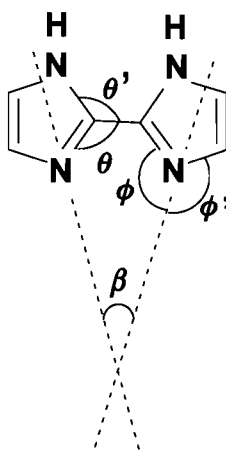


Schéma 5.2.

Pour former un chélate, Me_2biim , qui existe sous forme de conformère *anti* à l'état solide (2), doit adopter une conformation de type *syn*, de sorte que la répulsion

entre les groupements méthyles devient un facteur crucial. Dans une molécule non-déformée de Me₂biim ayant un arrangement *syn* parfaitement plan, la distance C_{Me}–C_{Me} serait extrêmement courte (2,13 Å). La réduction de la répulsion méthyle-méthyle peut être réalisée en modifiant deux paramètres structuraux principaux: les angles θ (C2'–C2–N3) à la jonction des cycles et l'angle dièdre entre les cycles. Ces deux facteurs seront discutés plus en détail au chapitre 6. À ce point-ci, notons simplement pour les ligands chélatés aux atomes métalliques terminaux des cations [Cd₃(Me₂biim)₈LL']⁶⁺ discutés ci-dessus et ceux rapportées par Sang et Xu (6), les angles θ se situent dans le domaine 117-123°: ils sont donc comparables à ceux qu'on trouve pour les chélates de H₂biim. Toutefois, dans ce cas-ci, les cycles ne sont plus coplanaires, les angles dièdres variant de 21° à 44°. Ceci a pour conséquence directe que l'atome de métal ne se trouve plus dans le plan du cycle auquel il est lié (distances Cd-plan de 0,54-1,33 Å). On note des caractéristiques assez semblables pour le chélate SnBr₂Me₂(Me₂biim) (3). Fait surprenant, des ligands chélatés presque plans ont été rapportés pour les complexes PtI₂(Me₂biim) et PtCl₄(Me₂biim) (angles dièdres de 2° et 11°, respectivement) (4, 21). Il serait sans doute approprié de réexaminer attentivement ces deux études cristallographiques, car en présence des atomes d'halogène et de platine très riche en électrons, il est probablement difficile en diffraction de rayons X de distinguer entre un ligand Me₂biim plan et un désordre impliquant deux conformations non planes qui seraient moyennisées à travers le plan PtX₂(Me₂biim).

Pour les ligands pontants, on observe des angles dièdres de ~80° dans **5-3** et de ~70° dans **5-4** et **5-5**. Lorsque les angles dièdres sont plus grands que ~50°, la répulsion méthyle-méthyle n'est plus un facteur significatif. Par ailleurs, les angles θ (128-138°) sont systématiquement *plus grands* que la valeur idéale de 126°. On ne s'attend pas à ce que cet angle légèrement plus grand affaiblisse sensiblement le lien métal-N3, puisque cet angle subit une *diminution* de même grandeur quand H₂biim est chélaté. Dans le ligand pontant cet angle contribue à réduire l'encombrement stérique autour du centre métallique en déplaçant l'hydrogène C5–H loin des autres ligands.

5.5.3 Coordination du centre métallique

L'ajustement optimal des paramètres structuraux du Me₂biim conduit à une coordination presque tétraédrique autour du centre Zn(II) dans [(Me₂biim)Zn(μ-Me₂biim)₃Zn(Me₂biim)]⁴⁺. Bien que Zn(II) puisse avoir un nombre de coordination de 5 ou 6 avec H₂biim (1) (voir aussi chapitre 3), seulement un nombre de coordination de 4 est observé avec Me₂biim. Apparemment, les contraintes imposées par les ligands pontants rendent difficile la coordination d'un cinquième ligand autour du centre Zn, sinon le ligand Me₂biim terminal serait bidentate chélatant, tel qu'observé pour les composés trinucéaires de Cd. Les angles N_{pont}-Zn-N_{pont} dans la structure dinucléaire sont près de la valeur idéale de 109,5°. Les angles impliquant le ligand terminal ont une valeur moyenne de 109,2°, mais un angle N_t-Zn-N_{pont} (~121°) est plus grand que les deux autres (102 et 105°) à cause des conditions stériques particulières du cycle imidazole. Des caractéristiques semblables ont été observées dans le complexe [(H₂O)Zn(μ-Me₂biim)₃Zn(OH₂)]⁴⁺, bien que les angles impliquant les ligands terminaux soient plus proches de 109,5° (104/116/117°), ce qui peut être attribué au fait que le ligand aqua est peu encombrant.

L'atome Cd(II) plus gros montre une préférence pour un nombre de coordination de 6. Dans l'ion [Cd(μ-Me₂biim)₃Cd]⁴⁺, les angles de torsion entre les deux cycles imidazole sont plus grands que ceux des structures correspondantes de Zn (~80° vs ~65°). Un léger encombrement stérique est suggéré par les angles N-Cd-N, qui sont tous plus grands que 90° (93 à 105°), mais ceci pourrait être dû au peu d'espace occupé par les nitrates terminaux (un bidentate et un monodentate). Dans la structure trinucéaire [(L)(Me₂biim)Cd(μ-Me₂biim)₃Cd(μ-Me₂biim)₃Cd(Me₂biim)(L')]⁶⁺, les angles N-Cd-N autour de l'atome de Cd central se situent entre 86 et 94°. Autour les atomes de Cd terminaux, les angles N-Cd-N sont tous plus grands que 90° (100 à 105°). La formation d'une unité dinucléaire avec le nitrate, mais pas avec le perchlorate, est probablement reliée au caractère donneur supérieur du nitrate, qui peut stopper efficacement la molécule à l'étape dinucléaire. Il serait plus difficile pour les

perchlorates de jouer un rôle semblable, puisqu'ils sont plus gros et moins bons donneurs, particulièrement quand ils sont bidentates. On pourrait penser que dans le système perchlorate, l'acidité de Lewis du centre Cd est mieux satisfaite en introduisant des ligands Me₂biim supplémentaires qui prolongent la chaîne. La raison pour laquelle la chaîne ne se prolonge pas au-delà d'un composé trinuélaire pourrait être reliée au fait que l'encombrement stérique autour de l'atome métallique central exige une certaine adaptation structurale de la part des atomes métalliques terminaux, de sorte qu'il pourrait être difficile pour deux centres CdN₆ consécutifs de coexister.

Il est intéressant d'observer que dans toutes les unités di- et trinuélaire, les cycles imidazole participent à des interactions intramoléculaires de type π - π "stacking" entre les ligands pontants. Ces interactions sont plus importantes dans les composés de Cd. La perte d'aromaticité due au grand angle de torsion entre les deux cycles dans les ligands pontants est probablement équilibrée par ces interactions intramoléculaires d'empilement π - π .

5.6 Conclusion

Les structures di- et trinuélaire présentées dans ce travail sont particulièrement intéressantes, puisqu'elles représentent des espèces en forme de tube contenant deux ou trois centres métalliques non directement liés, mais à des distances pas très grandes. La surface de ces tubes est constituée de groupes non-polaires, tandis que les bouts sont polaires. Dans ces unités stables, trois ligands Me₂biim pontent des faces triangulaires d'octaèdres dans le cas de Cd(II) ou de tétraèdres dans le cas de Zn(II). Comme l'octaèdre et le tétraèdre sont les polyèdres de coordination les plus répandus, on peut croire que Me₂biim pourrait être utilisé pour encapsuler plusieurs autres types d'atomes métalliques. Cette question sera discutée davantage au chapitre suivant.

Références

1. C. Kirchner et B. Krebs. *Inorg. Chem.* **26**, 3569 (1987).
2. B. Therrien et A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **C55**, IUC9900054 (1999).
3. C. López, A. Sánchez-González, M. E. García, J. S. Casas, J. Sordo, R. Graziani et U. Casellato. *J. Organomet. Chem.* **434**, 261 (1992).
4. J. S. Casas, A. Castineiras, Y. Parajo, J. Sordo et J. M. Varela. *Acta Crystallogr.* **C54**, 1777 (1998).
5. S. Fortin et A. L. Beauchamp. *Inorg. Chem.* **39**, 4886 (2000).
6. R. Sang et L. Xu. *Inorg. Chem.* **44**, 3731 (2005).
7. P. Majumdar, S.-M. Peng et S. Goswami. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1569 (1998).
8. C. Perchard et A. Novak. *Spectrochim. Acta* **23A**, 1953 (1967).
9. C. Perchard et A. Novak. *J. Chim. Phys.* **65**, 1964 (1968).
10. C. Perchard et A. Novak. *Spectrochim. Acta* **26A**, 871 (1970).
11. J. Reedijk. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 1451 (1969).
12. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", New York, 1997.
13. M. A. Martinez Lorente, F. Dahan, Y. Sanakis, V. Petrouleas, A. Bousseksou et J.-P. Tuchagues. *Inorg. Chem.* **34**, 5346 (1995).
14. B. K. S. Lundberg. *Acta Crystallogr.* **21**, 901 (1966).
15. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson et R. Taylor, (eds.), "International Tables for Crystallography, Volume C." Kluwer Academic Press, Dordrecht (The Netherlands), 1995.
16. C. A. Hester, H. L. Collier et R. G. Baughman. *Polyhedron* **15**, 4255 (1996).

17. E. C. Constable. *Tetrahedron* **48**, 10013 (1992).
18. R.-L. Sang et L. Xu. *Polyhedron* **25**, 2167 (2006).
19. D. T. Cromer, R. R. Ryan et C. B. Storm. *Acta Crystallogr.* **C43**, 1435 (1987).
20. J. S. Casas, A. Castineiras, Y. Parajo, M. L. Perez-Paralle, A. Sanchez, A. Sanchez-Gonzalez et J. Sordo. *Polyhedron* **22**, 1113 (2003).
21. J. S. Casas, A. Castiñeiras, Y. Parajó, A. Sánchez, A. Sánchez-González et J. Sordo. *Polyhedron* **24**, 1196 (2005).
22. P. Yang, Y. Li, C. Yin et X. Gao. *Zh. Strukt. Khim.* **46**, 781 (2005).

Chapitre 6. Complexes du ligand 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole avec l'argent et le cuivre. Prévisions sur la formation de complexes à ponts multiples avec d'autres métaux.

6.1 Introduction

Étant donné que la réaction des sels de Zn(II) et Cd(II) avec Me₂biim avaient conduit à des espèces dinucléaires et trinucléaires inédites et intéressantes, des travaux exploratoires ont été entrepris avec d'autres cations métalliques dans le but d'entrouvrir des avenues pour des études futures.

Dans un premier temps, nous avons pensé que l'obtention de complexes trinucléaires $[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{L})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{L})(\text{Me}_2\text{biim})]^{6+}$ était contrôlée par la grosseur de l'atome métallique. Nous avons donc cherché à créer des motifs trinucléaires semblables en utilisant des centres métalliques assez labiles, susceptibles de réagir appréciablement avec des donneurs azotés et qui auraient une taille voisine de celle de Cd(II) (rayon ionique de $\text{Cd}^{2+} = 0.99 \text{ \AA}$). Plusieurs cations des éléments de la série des lanthanides répondent à ces critères et des essais ont été tentés avec deux d'entre eux, Eu^{3+} (rayon ionique de $\text{Eu}^{3+} = 0.95 \text{ \AA}$) et Pr^{3+} (rayon ionique de $\text{Pr}^{3+} = 1.01 \text{ \AA}$). Toutefois, dans des conditions s'apparentant à celles qui ont produit les composés de Cd(II), aucune réaction n'a été notée avec ces deux ions.

D'autre part, des essais préliminaires ont été effectués avec quelques ions M^{2+} de la fin de la première série de transition. Les deux cations qui se sont révélés les plus prometteurs sont Co^{2+} (rayon ionique de $\text{Co}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$) et Cu^{2+} (rayon ionique de $\text{Cu}^{2+} = 0,91 \text{ \AA}$). Toutefois, avec Co^{2+} , il n'a pas été possible d'obtenir de composés purs, probablement parce que des processus d'oxydation en Co^{3+} venaient compliquer la réactivité. Un composé dinucléaire d'un type jusqu'alors inconnu a été obtenu avec Cu^{2+} . Ce composé est décrit dans le présent chapitre, de même qu'un complexe de l'ion Ag^+ (rayon ionique de $\text{Ag}^+ = 1,29 \text{ \AA}$).

Au début de nos travaux, la littérature ne comportait aucune donnée structurale de complexes de Me₂biim avec ces éléments. Pour H₂biim, le composé d'argent Ag(H₂biim)NO₃ (1) était le seul dont la structure était connue. Après la publication de notre complexe Ag-Me₂biim, une série de complexes de Ag(I) de différentes stoechiométries ont été décrits par Sang et Xu (2). Dans le cas de Cu²⁺, quelques complexes de H₂biim ont été étudiés récemment, notamment Cu(H₂biim)₂(NO₃)₂ (3), [Cu(H₂biim)₂(H₂O)](NO₃)₂ (4), CuCl₂(H₂biim) (5) et [CuCl(H₂O)(H₂biim)][CuCl(iminodiacetate)] (6). Après la parution de notre article sur le composé dinucléaire [Cu₂(Me₂biim)₄(H₂O)₂](NO₃)₄ décrit ci-après (7), la structure du sulfate du même cation dinucléaire a été rapportée (8).

6.2 Complexe d'argent

Le composé [Ag(Me₂biim)]NO₃ (6-1) a été obtenu par réaction de quantités stoechiométriques de AgNO₃ et de Me₂biim dans le méthanol humide.

6.2.1 Spectroscopie infrarouge

Les fréquences infrarouges et leurs attributions approximatives sont présentées dans le tableau 6.1. Aux fins de comparaisons, le tableau renferme aussi les données pour le complexe typique [(H₂O)Zn(μ-Me₂biim)₃Zn(H₂O)](NO₃)₄ (5-2) discuté au chapitre précédent.

Le spectre est dominé par la vibration ν₃ très forte de l'ion nitrate à 1384 cm⁻¹. Le mode ν₂ produit une absorption faible à 825 cm⁻¹. La plupart des bandes du ligand apparaissent à des fréquences semblables à celles qui ont été observées pour les complexes de Zn(II) et Cd(II). Notons toutefois qu'il existe des différences dans deux régions identifiées comme diagnostics de la coordination. En effet, au chapitre précédent, il a été noté que les bandes à 1512 et 917 cm⁻¹ se déplacent respectivement de 15-26 et de 45 cm⁻¹ dans les complexes de Zn(II) et Cd(II).

Tableau 6.1 Fréquences infrarouges (cm^{-1}) et attributions approximatives pour Me_2biim et ses complexes $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{biim})]\text{NO}_3$ (**6-1**), $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4$ (**6-2**) et $[(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$ (**5-2**).

	Me_2biim	Ag (6-1)	Cu (6-2)	Zn (5-2)
$\nu(\text{O-H})$		3448 f, ℓ	3460 f, ℓ	3480 m, ℓ
$\nu(\text{C-H})$	3135 m	3136 m	3121 m	3152 m
$\nu(\text{C-H})$	3097 f	3098 f		3127 m
$\nu(\text{CH}_3)$	3000 f	3002 f	3021 f	3006 f
$\nu(\text{CH}_3)$	2959 m	2960 f	2965 f	2959 f
Harm./comb.	1743 m, ℓ	1763 f 1746 f, ℓ	1760 f 1742 f	1748 f, ℓ
Harm./comb.	1629 m, ℓ	1630 f, ℓ	1635 m, ℓ	1653 f, ℓ
R1	1511 F	1512 F	1532 m	1535 f
R2	1511 F	1499 f, ép	1499 F	1498 F
$\delta(\text{CH}_3)$	1471 f	1474 f	1463 F	1475 F
$\delta(\text{CH}_3)$	1444 F	1446 F 1432 f		$-^a$
$\delta(\text{CH}_3)$	1409 F	1409 F, ép	$-^a$	$-^a$
$\nu_3(\text{NO}_3)$ free		1384 TF	1384 TF	1391 TF
R3	1348 f	$-^a$	$-^a$	1367 m, ép
R4	1332 f	1333 m	1320 F	1314 TF, ép
$\text{R} + \nu(\text{N-CH}_3)$	1282 F	1283 F	1281 F	1284 F
$\nu(\text{C2-C2}')$	1234 f, ép			1220 f
$\delta(\text{C-H})$	1130 F	1131 m	1151 F	1166 f 1151 F
$\nu_3(\text{ClO}_4)$				
$\delta(\text{C-H})$	1099 m 1091 m	1100 f 1092 f, ép	$-^a$	1111 f
$\rho(\text{CH}_3)$	1074 m	1076 f	$-^a$	1087 f

Tableau 6.1 (suite).

	Me ₂ biim	Ag (6-1)	Cu (6-2)	Zn (5-2)
$\rho(\text{CH}_3)$	1028 F	1029 m	1040 f 1030 m	1041 m
R6	917 m	[918 m]	962 m 948 m, ép	969 m 956 m
$\gamma(\text{C-H})$	881 m 871 m	881 f 871 f	879 f	888 f
$\nu_2(\text{NO}_3)$		825 f	829 ép	827 f
$\gamma(\text{C-H})$	764 F	764 F	794 F	782 F
$\gamma(\text{C-H})$	742 F	743 F	739 F 727 F	737 F
R8	689 F	690 m	685 m	687 f
R5 + $\nu(\text{N-CH}_3)$	663 F	664 m	668 tf	
R9	618 m	619 f	628 f	634 tf 627 tf
Déf. jonction des cycles		490 tf 470 tf	507 f 465 f	492 f 475 f
Déf. jonction des cycles		420 f	405 f	405 f
$\delta(\text{C-N})$			350 f	370 f 350 f

ν = élongation, δ = déformation dans le plan, γ = déformation hors plan, R = mode caractéristique du cycle.

ℓ = large; F = fort; TF = très fort; m = moyen; f = faible; tf = très faible; ép = épaulement.

^a Caché par l'absorption de NO_3^- .

Dans le présent complexe de Ag(I), ces bandes restent à peu près aux mêmes fréquences que dans le ligand libre. Il semble donc que les déplacements notés précédemment aient quelque chose à voir avec les contraintes imposées aux ligands par la formation des espèces di- et trinuéclaires, car ils disparaissent dans le cas du complexe de Ag(I), où le ligand est moins déformé. Par ailleurs, des bandes faibles observées à 470/490 et 405 cm^{-1} , dans une région où le ligand libre n'absorbe pas, restent un bon diagnostic de la formation de complexe.

6.2.2 Cristallographie

Le cristal étudié par diffraction des rayons X est un solvate mixte eau-méthanol de formule simple $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{biim})]\text{NO}_3 \cdot 1,67\text{H}_2\text{O} \cdot 0,33\text{CH}_3\text{OH}$. La maille élémentaire contient des chaînes hélicoïdales dans lesquelles des atomes d'argent à coordination approximativement linéaire alternent avec des ligands Me_2biim pontants (schéma 6.1 et Figure 6.1). L'environnement de chaque atome d'argent est complété par des liens $\text{Ag}-\text{O}$ plus faibles avec un ion nitrate bidentate. Le motif de base de la chaîne proprement dite comprend trois atomes d'argent et trois ligands Me_2biim . Le complexe correspondant avec H_2biim comporte une chaîne hélicoïdale semblable, située sur un axe cristallographique 3_2 (1). Dans le cas présent, les trois unités monomères sont cristallographiquement indépendantes, mais la chaîne présente un écart très faible par rapport à la symétrie de l'axe hélicoïdal. Notons que le complexe de Me_2biim cristallise dans un groupe spatial centrosymétrique, de sorte qu'il renferme un nombre égal de chaînes de chiralités opposées (symétrie idéalisée $3_1/3_2$).

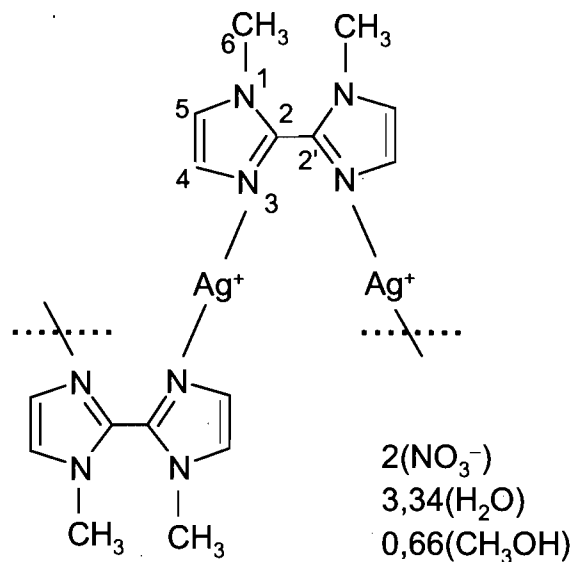


Schéma 6.1

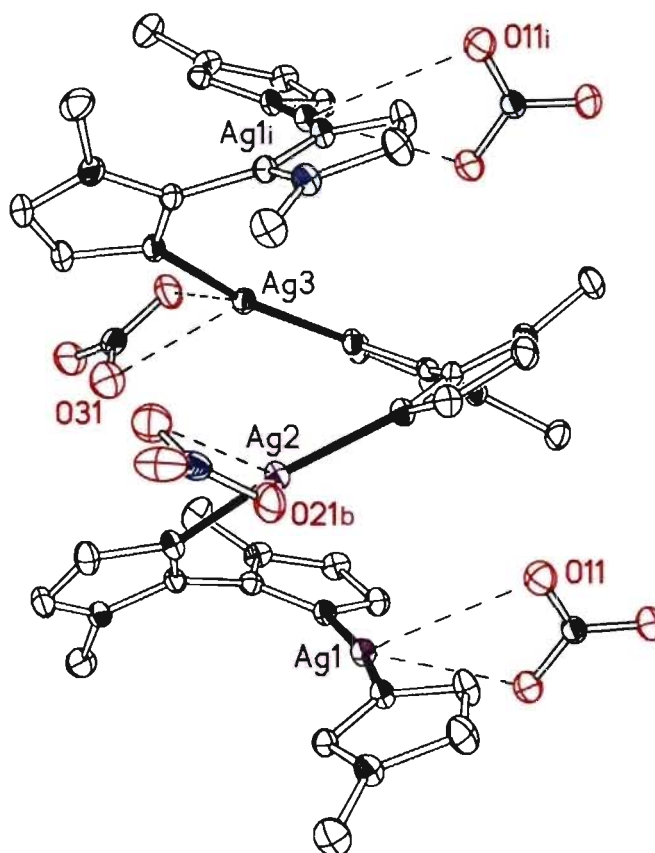


Figure 6.1. Portion de l'hélice $[\text{Ag}^+ - \text{Me}_2\text{biim}]_n^-$. Les lignes pointillées correspondent aux liens faibles $\text{Ag}i - \text{O}i1$ et $\text{Ag}i - \text{O}i3$ formés avec les ions nitrates. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%. Seule la composante majoritaire 'b' du nitrate désordonné est représentée. Opération de symétrie: (i) $x-1, y, z$.

Les distances $\text{Ag}-\text{N}$, qui se situent dans l'intervalle 2,102(4)-2,122(4) Å (Tableau 6.2) sont typiques des complexes bicoordonnés avec des ligands N-hétérocycliques. La coordination autour de l'atome d'argent n'est pas parfaitement linéaire ($\text{N}-\text{Ag}-\text{N} = 163,7(2)-170,8(2)^\circ$), mais cet écart n'est pas inattendu pour les complexes de ce type. L'environnement de chaque atome d'argent est complété par

Tableau 6.2 Distances (Å) et angles (°) pour [Ag(Me₂biim)]NO₃.

Ag1–N11	2,112(4)	Ag2–O23a	2,84(8)
Ag1–N21	2,118(4)	Ag2–O21b	2,754(16)
Ag1–O11	2,916(5)	Ag2–O23b	2,91(3)
Ag1–O13	2,873(5)	Ag3–N51	2,102(4)
Ag2–N31	2,117(4)	Ag3–N61	2,108(4)
Ag2–N41	2,122(4)	Ag3–O31	2,834(6)
Ag2–O21a	2,65(4)	Ag3–O33	2,802(6)
N11–Ag1–N21	170,77(15)	C12–N11–Ag1	129,7(3)
N11–Ag1–O11	87,38(14)	C15–N11–Ag1	123,2(2)
N11–Ag1–O13	102,75(15)	N11–C12–C62 ⁱ	125,2(4)
N21–Ag1–O11	100,64(14)	N13–C12–C62 ⁱ	72,1(2)
N21–Ag1–O13	86,34(15)	C22–N21–Ag1	127,5(3)
O11–Ag1–O13	42,59(12)	C25–N21–Ag1	125,1(3)
N31–Ag2–N41	163,72(16)	N21–C22–C32	122,8(4)
N31–Ag2–O21a	96,4(6)	N23–C22–C32	126,9(5)
N31–Ag2–O23a	88,6(16)	C32–N31–Ag2	126,5(3)
N41–Ag2–O21a	97,9(6)	C35–N31–Ag2	127,4(4)
N41–Ag2–O23a	107,1(17)	N31–C32–C22	123,6(4)
O21a–Ag2–O23a	44,5(8)	N33–C32–C22	125,1(5)
N31–Ag2–O21b	107,8(2)	C42–N41–Ag2	128,8(3)
N31–Ag2–O23b	88,4(7)	C45–N41–Ag2	124,8(3)
N41–Ag2–O21b	86,4(2)	N41–C42–C52	124,1(4)
N41–Ag2–O23b	107,7(7)	N43–C42–C52	125,3(4)
O21b–Ag2–O23b	43,5(3)	N51–C52–C42	123,8(4)
N51–Ag3–N61	164,75(15)	N53–C52–C42	126,0(4)
N51–Ag3–O31	106,24(16)	C62–N61–Ag3	127,4(3)
N51–Ag3–O33	86,62(17)	C65–N61–Ag3	126,9(4)
N61–Ag3–O31	88,51(16)	N61–C62–C12 ⁱⁱ	123,3(4)
N61–Ag3–O33	107,20(18)	N63–C62–C12 ⁱⁱ	125,9(4)
O31–Ag3–O33	43,87(16)		

Opérations de symétrie : (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$. Les suffixes a et b correspondent aux deux orientations de l'ion nitrate désordonné.

deux "semi-liens" Ag–O impliquant des ions nitrate bidentates, dont les longueurs varient entre 2,65 et 2,92 Å. Ces liens sont approximativement perpendiculaires à la direction N–Ag–N ($\text{Ni1–Ag–O} = 86\text{--}108^\circ$). La formation d'un nombre variable de telles interactions assez faibles près du plan "équatorial" est courante dans la chimie de l'argent.

Les distances et les angles dans le ligand ne diffèrent pas sensiblement de ceux trouvés pour la molécule libre (9), la plus importante modification structurale étant le changement de la conformation de *anti* à *syn*. Dans ce cas-ci, les distorsions généralement observées quand le biimidazole est chélaté sont absentes. La coordination se fait selon la direction de la paire d'électrons libres de l'atome d'azote (différence entre Ag–Ni1–Ci2 et Ag–Ni1–Ci5 inférieure à 6°) et les angles à la jonction du cycle (C2'–Ci2–Ni1 et C2'–Ci2–Ni3) diffèrent par moins que 4° .

Comme le fait a été signalé dans le chapitre précédent, bien que les deux cycles de Me_2biim puissent occuper un même plan dans la conformation *anti*, l'encombrement stérique entre les groupements méthyles pour une conformation *syn* oblige les deux cycles à ne plus être coplanaires. Des valeurs entre $50,7(7)$ et $52,1(8)^\circ$ sont trouvées ici pour l'angle dièdre (défini au moyen de l'angle de torsion N3'–C2'–C2–N3). Pour le complexe du biimidazole non-méthylé (1), où cet encombrement stérique n'existe pas, les auteurs rapportent un angle dièdre plus petit ($23,2(2)^\circ$), qui est probablement contrôlé par la structure générale de l'hélice. L'angle dièdre plus grand que nous observons ici détermine une périodicité plus longue (8,35 *versus* 7,76 Å) et des distances $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ légèrement plus grandes que celles du composé avec H_2biim (3,01–3,08 Å *versus* 3,00 Å).

Les chaînes hélicoïdales $[\text{Ag}^+ \text{--} \text{Me}_2\text{biim}]_n$ sont orientées le long de l'axe *a* et leur surface est constituée en alternance de groupements méthyles du ligand et d'atomes libres $\text{O}i2$ appartenant aux nitrates faiblement coordonnés (Figure 6.1).

La maille élémentaire est représentée à la figure 6.2. On aperçoit quatre chaînes

hélicoïdales qui se propagent selon l'axe a , perpendiculairement à la figure. Des canaux (également orientés le long de l'axe a) à la jonction de quatre hélices sont remplis de molécules d'eau ou de méthanol agissant comme des donneurs de liens hydrogène envers les atomes d'oxygène des nitrates. Les détails sont donnés au tableau 6.3.

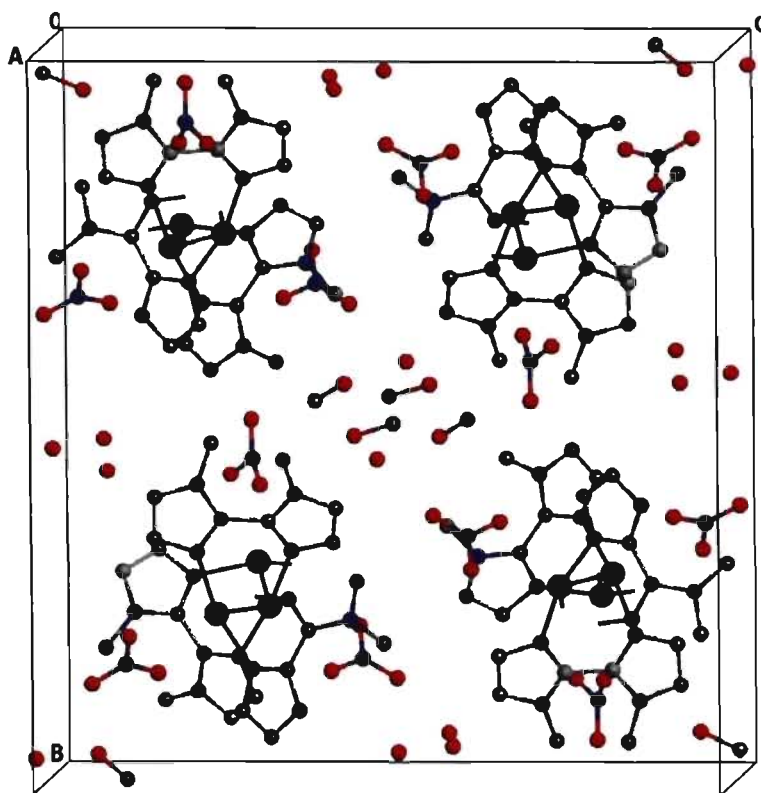


Figure 6.2. Projection de la maille élémentaire de $\text{Ag}(\text{Me}_2\text{biim})\text{NO}_3$ selon l'axe a . L'axe c est horizontal dans le plan de la figure. Les canaux à $(y, z) = (0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, 0)$, contenant les molécules d'eau O1, O2 et O3. Dans les canaux à $(y, z) = (0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, se trouvent des molécules de méthanol désordonnées sur deux positions et une molécule d'eau également désordonnée (occupation de 50% dans tous les cas).

Tableau 6.3 Liaisons hydrogène (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O1-H1A\cdots O2^i$	0,82	2,03	2,854(3)	179
$O1-H1B\cdots O23B^{ii}$	0,82	2,15	2,974(18)	178
$O1-H1B\cdots O23A^{ii}$	0,82	2,18	2,99(4)	171
$O2-H2A\cdots O12^{iii}$	0,82	2,12	2,937(5)	177
$O2-H2B\cdots O3$	0,82	2,06	2,877(4)	177
$O3-H3A\cdots O12$	0,82	2,04	2,859(4)	179
$O3-H3B\cdots O1$	0,82	1,98	2,803(2)	179
$O1X-H1X\cdots O21B$	0,82	2,53	2,92(2)	111
$O2X-H2X\cdots O32i^v$	0,82	1,97	2,733(19)	154

Opérations de symétrie: (i) $-x, -y+2, -z+1$; (ii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iv) $-x, y-1/2, -z+1/2$.

Les canaux situés à $(y, z) = (0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, 0)$ contiennent les molécules d'eau O1, O2, O3 et leurs équivalents par symétrie autour du centre d'inversion, qui définissent une boucle fermée de six molécules d'eau reliées les unes aux autres par liaisons hydrogène (Figure 6.3). Ces molécules sont attachées aux atomes d'oxygène des nitrates. Dans les autres canaux, situés à $(y, z) = (0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, une molécule de méthanol désordonnée est distribuée statistiquement sur deux positions [C1X-O1X et C2X-O2X] et forme des liens hydrogène avec les atomes O21b et O32, respectivement. Quand la "demi-molécule" de méthanol présente est C2X-O2X, une "demi-molécule" d'eau O4 désordonnée est également présente, mais elle interagit faiblement avec son environnement. Le désordre du solvant dans cette région est en corrélation avec le fait que l'ion nitrate N2/O21/O22/O23 est désordonné sur deux orientations légèrement différentes.

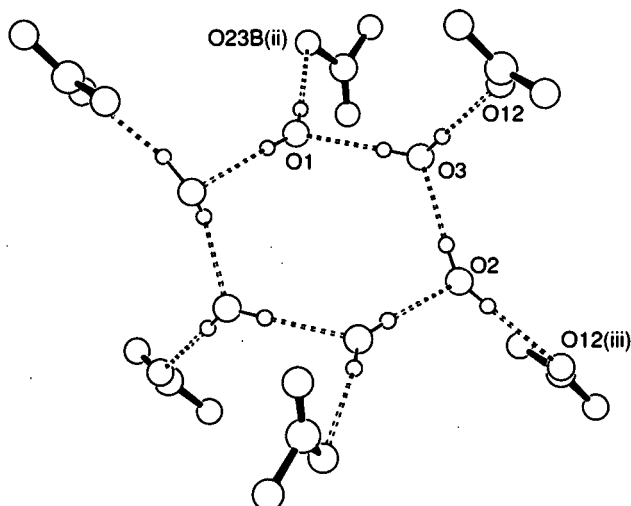


Figure 6.3. Motif de liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau et les ions nitrates dans les canaux à $(y, z) = (0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, 0)$. Les transformations (ii) et (iii) sont définies au tableau 6.3. Les atomes dans la moitié non identifiée de la figure sont reliés aux autres par un centre d'inversion au milieu du motif (transformation: $-x, 2-y, 1-z$).

La structure de la chaîne $-\text{[Ag}^+-\text{Me}_2\text{biim}]_n-$ fournit certains renseignements sur les effets stériques dans le ligand Me_2biim , lorsqu'il adopte un arrangement se rapprochant de la conformation *syn*. En effet, comme ce ligand représente une fraction importante du volume de la maille, le remplissage efficace de l'espace se trouve favorisé si sa structure est aussi compacte que possible. Par ailleurs, on peut supposer que dans une chaîne hélicoïdale, les différentes composantes structurales disposent de beaucoup plus de latitude que dans un monomère ou un petit oligomère pour éliminer les répulsions locales. Il est donc probable que le ligand Me_2biim tend alors à se rapprocher de la conformation *syn* autant que le permettent les répulsions méthyle-méthyle, mais sans imposer de contrainte importante. On peut donc considérer que la conformation observée ici (angle dièdre de $\sim 51^\circ$, distance $\text{C}_{\text{Me}}-\text{C}_{\text{Me}}$ 3,30-3,36 Å) correspond à une approche limite normale vers la conformation *syn*. Il s'agirait alors

d'un compromis entre la tendance de cet angle à diminuer pour rendre la chaîne plus compacte, comme on la trouve dans $-\text{[Ag}^+-\text{H}_2\text{biim)]}_n-$, et l'obstacle que constituent les groupes méthyles.

6.3 Complexe de cuivre

Le composé $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**6-2**) a été préparé par addition de deux équivalents de Me_2biim à $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ dissous dans le méthanol. Comme le montre l'étude cristallographique décrite ci-dessous, ce composé renferme une espèce dinucléaire cationique dans laquelle deux centres $\text{Cu}(\text{II})$ sont pontés par quatre ligands Me_2biim (schéma 6.2). Le spectre de masse renferme des signaux pour les ions $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_2(\text{NO}_3)_3]^+$ et $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_3(\text{NO}_3)_3]^+$ ($m/z = 636$ et 798 , respectivement, isotopomères $^{63}\text{Cu}_2$), ce qui laisse supposer que le ligand Me_2biim peut retenir efficacement les deux centres métalliques. Comme le moment magnétique observé correspond à $1,83$ MB par atome de $\text{Cu}(\text{II})$, il n'y a pas d'interaction appréciable entre les deux atomes de cuivre dans l'ion dinucléaire.

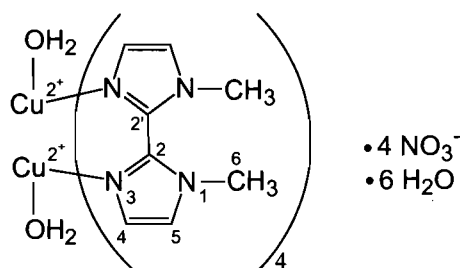


Schéma 6.2

6.3.1 Spectroscopie infrarouge

Les fréquences infrarouges et les attributions approximatives sont présentées dans le tableau 6.1. Comme pour le complexe d'argent, le spectre est dominé par la vibration ν_3 très forte de l'ion nitrate à 1384 cm^{-1} . Les bandes du ligand apparaissent à

des fréquences voisines de celles observées au chapitre précédent pour les complexes de Zn(II) et Cd(II). En particulier, notons que pour le présent composé dinucléaire de cuivre, les bandes de Me₂biim à 1512 et 917 cm⁻¹ subissent des déplacements semblables à ceux que présentent les complexes de Zn(II) et Cd(II). Étant donné que cet effet n'a pas été observé ci-dessus pour l'hélice infinie $-\text{[Ag}^+-\text{Me}_2\text{biim}]_n-$, on peut supposer qu'il est associé à des contraintes structurales particulières imposées par la formation des ponts dans les espèces de faible nucléarité.

6.3.2 Cristallographie

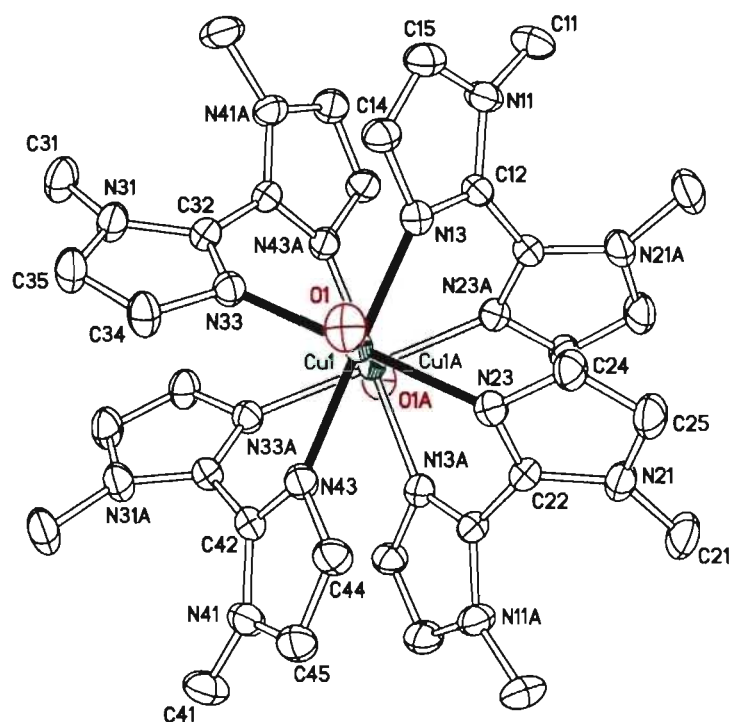


Figure 6.4. Dessin ORTEP du cation $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$. Le complexe possède un axe cristallographique 2, horizontal dans le plan de la figure et perpendiculaire à la direction $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$. Les ellipsoïdes thermiques correspondent à une probabilité de 30%. $A = -x, y, 3/2-z$.

La figure 6.4 représente le cation complexe $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$, dont les longueurs de liaisons et les angles sont réunis dans le tableau 6.4. Deux centres Cu(II) sont pontés par quatre ligands Me_2biim à 90° l'un de l'autre, créant une cage autour de l'axe $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$. Chacun de ces ligands fournit un donneur N3 à chaque atome de cuivre, ce qui génère la base d'une pyramide carrée, dont le site axial est occupé par un ligand aqua. L'atome Cu est déplacé de 0,883(2) Å au-dessus du plan des quatre atomes N, vers les ligands aqua. Les distances Cu–N (1,994(3)-2,029(3) Å) sont semblables à celles trouvées dans $[\text{Cu}(\text{1-méthylimidazole})_4]^{2+}$ et des complexes apparentés (10). La distance Cu–O de 2,199(3) Å est relativement courte pour un lien axial Cu–OH₂, la distance normale pour une espèce pentacoordonnée étant de 2,33 Å (11). Aucun changement important n'est noté dans les longueurs de liaisons et les angles du ligand comparativement à la molécule libre Me_2biim (9).

Les angles entre les cycles observés ici ($\text{N3–C2–C2'–N3'} = 52,6(5)\text{--}53,1(5)^\circ$) sont légèrement plus grands que ceux trouvés dans la chaîne hélicoïdale infinie $[\text{Ag}^+ \text{--} \text{Me}_2\text{biim}]_n$ décrite précédemment ($\sim 51^\circ$), mais plus petits que les angles de 65° observés dans des composés de Re (12) et de Zn(II) (Chapitre 5) et de $70\text{--}80^\circ$ pour des composés de Cd(II) (Chapitre 5). À cause du fait que les deux cycles de Me_2biim ne sont pas coplanaires, les deux unités CuN_4 de l'espèce dinucléaire sont tournées de 45° l'une par rapport à l'autre autour de la direction $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$. Cette orientation permet au métal d'être relativement près de la direction optimale de la paire libre des donneurs N. Les angles Cu–N3–C2 ($130,9(3)\text{--}131,4(3)^\circ$) sont systématiquement plus grands que Cu–N3–C4 ($120,7(3)\text{--}121,8(3)^\circ$), mais cette différence est courante pour des complexes du biimidazole (13, 14). Idéalement, pour chaque unité imidazole, l'atome Cu devrait être coplanaire avec le cycle imidazole. Les distances Cu-plan observées sont significatives (0,133(6)-0,357(6) Å), mais pas énormes. D'autre part, les angles externes à C2 ($\text{N1–C2–C2'} = 123,3(3)\text{--}125,6(3)^\circ$ et $\text{N3–C2–C2'} = 124,7(3)\text{--}126,8(3)^\circ$) sont pratiquement égaux. Ainsi, la tension qui serait présente dans cette région si le biimidazole formait un chélate est minimisée dans le présent système pontant. De cette manière, les atomes donneurs N satisfont des conditions acceptables pour une

Tableau 6.4 Distances (Å) et angles (°) pour le complexe $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{biim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$.

Cu1–N13	1,994(3)	Cu1–N43	1,997(3)
Cu1–N23	2,016(3)	Cu1–O1	2,199(3)
Cu1–N33	2,029(3)	Cu1–Cu1 ⁱ	3,092(1)
N13–Cu1–N43	173,04(13)	C14–N13–Cu1	121,3(3)
N23–Cu1–N33	168,22(13)	N23–C22–C12 ⁱ	126,8(3)
N13–Cu1–N23	90,22(13)	N21–C22–C12 ⁱ	123,3(3)
N13–Cu1–N33	88,66(13)	C22–N23–Cu1	130,9(3)
N43–Cu1–N23	88,88(12)	C24–N23–Cu1	121,8(3)
N43–Cu1–N33	90,81(12)	N33–C32–C42 ⁱ	126,5(3)
N13–Cu1–O1	93,13(13)	N31–C32–C42 ⁱ	123,7(3)
N43–Cu1–O1	93,83(13)	C32–N33–Cu1	131,4(3)
N23–Cu1–O1	96,34(12)	C34–N33–Cu1	121,6(3)
N33–Cu1–O1	95,43(12)	N43–C42–C32 ⁱ	124,7(3)
N13–C12–C22 ⁱ	125,3(3)	N41–C42–C32 ⁱ	125,6(3)
N11–C12–C22 ⁱ	125,1(3)	C42–N43–Cu1	131,4(3)
C12–N13–Cu1	131,1(3)	C44–N43–Cu1	120,7(3)

Opération de symétrie : (i) $-x, y, -z+3/2$.

coordination efficace. Les cycles imidazole font des angles dièdres de 48,0(1)-51,0(1)° avec le plan de la base N₄ de la pyramide carrée. Cet angle est imposé ici par la structure de l'espèce dinucléaire, mais il n'implique pas d'effet répulsif appréciable, puisqu'on le retrouve dans l'intervalle 51-86° pour les complexes du 1-méthylimidazole (10).

Comme le révèle la figure 6.4, le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{biim})_4]^{4+}$ possède un axe de rotation 4 approximatif le long de la direction Cu...Cu. Perpendiculairement à cette direction, il y a quatre axes 2 décalés de 45°, dont l'un (Figure 6.5) est un élément de symétrie cristallographique. Ainsi, la symétrie idéalisée est 422 (D_4).

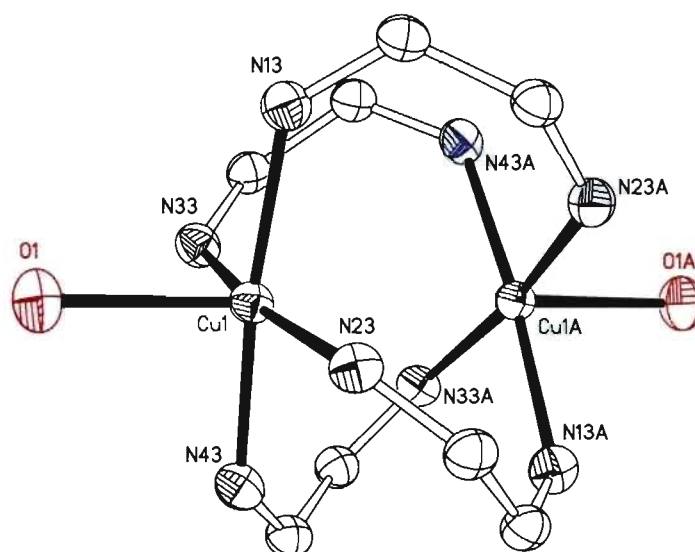


Figure 6.5. Vue simplifiée du cation $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{biim})_4]^{4+}$. Un axe 2 cristallographique est orienté verticalement dans le plan de la figure, tandis qu'un autre axe 2 approximatif est perpendiculaire à la figure.

Tableau 6.5 Liaisons hydrogène ($\text{\AA},^\circ$)^a.

$D\cdots H\cdots A$	$D\cdots H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{O1}-\text{H1A}\cdots\text{O3}^{\text{ii}}$	0,82(4)	1,94(4)	2,760(5)	175(5)
$\text{O1}-\text{H1B}\cdots\text{O2}^{\text{iii}}$	0,82(3)	1,94(3)	2,757(5)	173(5)
$\text{O2}-\text{H2A}\cdots\text{O4}$	0,87(6)	1,90(6)	2,717(6)	155(7)
$\text{O2}-\text{H2B}\cdots\text{O3I}$	0,82(4)	2,02(4)	2,722(9)	143(6)
$\text{O2}-\text{H2B}\cdots\text{O33}^{\text{iv}}$	0,82(4)	2,03(5)	2,833(15)	166(6)
$\text{O3}-\text{H3A}\cdots\text{O23}$	0,82(4)	2,04(5)	2,86(3)	180(5)
$\text{O3}-\text{H3A}\cdots\text{O2I}$	0,82(4)	2,08(6)	2,89(5)	173(3)
$\text{O3}-\text{H3B}\cdots\text{O1I}$	0,85(3)	2,09(2)	2,883(12)	153(7)
$\text{O4}-\text{H4A}\cdots\text{O23}^{\text{v}}$	0,82(5)	2,02(3)	2,83(3)	171(9)
$\text{O4}-\text{H4A}\cdots\text{O2I}^{\text{v}}$	0,82(5)	2,15(7)	2,96(4)	167(9)
$\text{O4}-\text{H4B}\cdots\text{O23}^{\text{ii}}$	0,82(7)	2,01(3)	2,81(3)	168(9)

^a O1 appartient au ligand aqua axial, O2, O3 et O4 aux molécules d'eau de cristallisation, et Oij aux ions nitrate. Opérations de symétrie: (ii) $x, y, z+1$; (iii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+2$; (iv) $-x+1, y, -z+3/2$; (v) $x, -y, z+1/2$.

La maille élémentaire (Figure 6.6) contient des couches d'épaisseur $b/2$, parallèles au plan ac . Les cations sont connectés par un réseau de liaisons hydrogène impliquant les ligands axiaux aqua, les ions nitrates et les molécules d'eau non-coordonnées. Les détails sur ces liaisons hydrogène sont donnés au tableau 6.5.

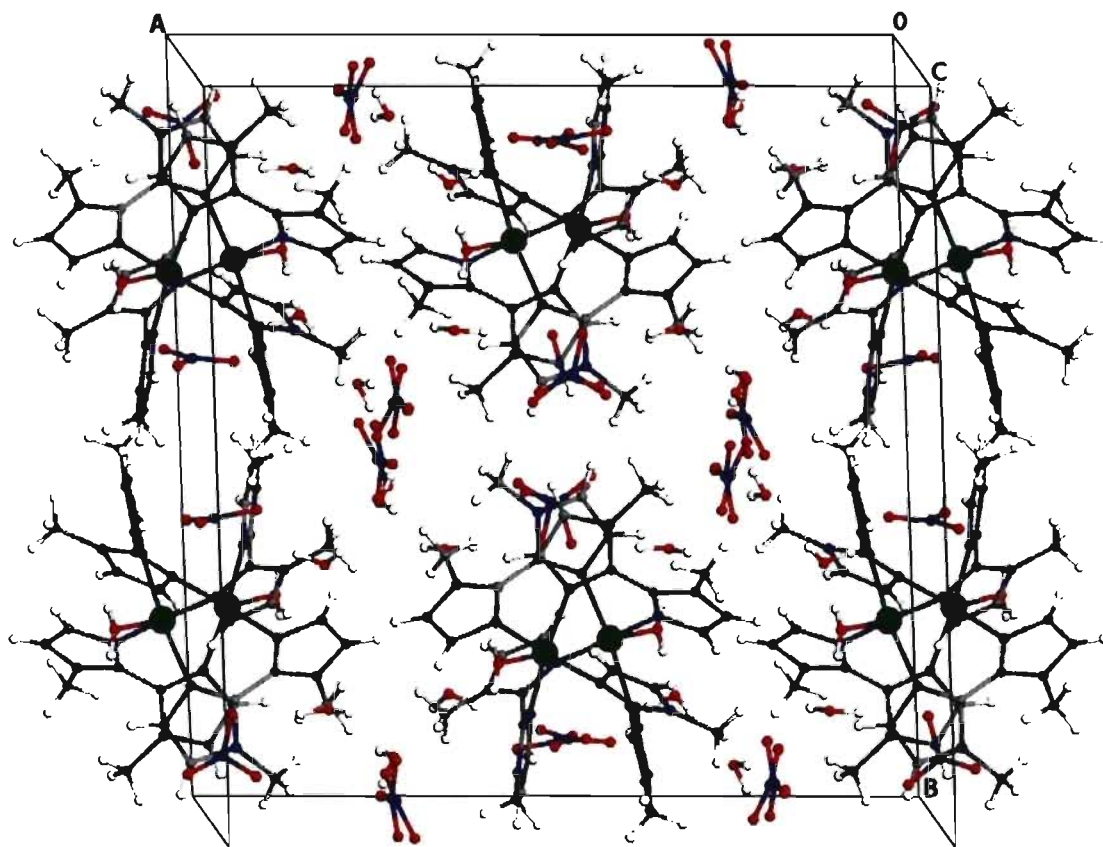


Figure 6.6. Maille élémentaire du composé $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{biim})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en projection selon l'axe c . Les ions NO_3^- sont tous désordonnés selon deux orientations.

La grande distance Cu...Cu de 3,092(1) Å dans l'espèce dinucléaire suggère que les deux centres Cu(II) doivent être considérés comme magnétiquement indépendants. Cette supposition est soutenue par le moment magnétique à la température ambiante, qui correspond à une valeur normale de 1,83 MB pour le centre d⁹ Cu(II). L'arrangement non-coplanaire des cycles du ligand, qui interrompt la connexion entre les systèmes aromatiques, est un autre facteur qui empêche probablement l'interaction entre les centres Cu(II).

6.4 Potentiel de Me₂biim pour le développement d'espèces dinucléaires à ponts multiples

Lorsque Me₂biim joue un rôle pontant, il peut donner naissance à deux catégories de complexes en fonction de la conformation qu'il adopte (définie par l'angle de torsion τ , Figure 6.7). Si la conformation est *anti* ($\tau = 180^\circ$) ou du côté *anti* ($|\tau| > 90^\circ$), la succession des motifs de base engendre un enchaînement ouvert pouvant conduire à un polymère étendu idéalement infini. C'est ce qu'on observe dans $[\text{CdX}_2(\text{Me}_2\text{biim})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (15). D'autre part, Me₂biim libre ne peut pas adopter une conformation parfaitement *syn* ($\tau = 0$) à cause de l'effet stérique des groupes N-Me, mais dans une conformation synoïde ($|\tau| < 90^\circ$), les atomes métalliques successifs se retrouvent du même côté du ligand, ce qui peut engendrer une chaîne repliée sur elle-même ou des motifs dinucléaires à ponts multiples.

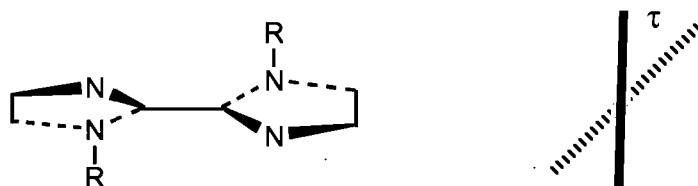


Figure 6.7. Définition de l'angle de torsion τ ($\text{N3}'\text{-C2}'\text{-C2-N3}$). À droite, vue en projection le long de la liaison $\text{C2-C2}'$.

Au chapitre 5, nous avons décrit des espèces dinucléaires dans lesquelles deux centres Zn(II) ou Cd(II) sont pontés par trois ligands Me₂biim. Des composés trinucléaires de Cd(II) ont aussi été obtenus et ils peuvent être considérés comme deux motifs dinucléaires triplement pontés condensés bout à bout. Dans le présent chapitre, nous avons décrit un motif dinucléaire dans lequel deux centres Cu(II) sont quadruplement pontés par Me₂biim, alors que Ag(I) forme une chaîne hélicoïdale simple $-\text{[Ag}^+-\text{Me}_2\text{biim}]_n-$. Deux autres composés connus renferment Me₂biim dans une conformation synoïde pontant deux centres métalliques. Dans $\{\text{PtBr}(\text{DMSO})\}_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})$ (16), un ligand ponté deux centres de Pt(I), tandis que dans $\{\text{OReCl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_2$ (12), deux ligands Me₂biim et un ligand oxo assurent un triple pont entre des centres Re(V).

Pour évaluer l'aptitude de Me₂biim à créer des espèces dinucléaires à ponts multiples, nous avons exploré différentes caractéristiques structurales ajustables de ces systèmes, afin de déterminer dans quelle mesure elles laissent place à la formation de complexes avec des centres métalliques présentant des tailles et des géométries de coordination variées.

6.4.1 Facteurs structuraux limitants

D'une manière générale, pour favoriser une association métal-ligand, il serait préférable que:

- a) la liaison se fasse le long de la paire libre de l'atome donneur,
- b) la structure "naturelle" du ligand ne subisse pas de modifications coûteuses en énergie,
- c) les répulsions stériques avec les autres ligands soient minimisées,
- d) la géométrie de coordination du métal soit respectée.

Une analyse détaillée (décrite à l'annexe II, section B) a été effectuée sur les structures de tous les composés renferment des ligands Me₂biim pontants dans une

conformation synoïde, afin de déterminer si la formation des ces composés implique des écarts substantiels aux situations idéales ci-dessus. Les données fournies dans les tableaux qui suivent sont limitées aux structures listées au tableau 6.6, à savoir celles des composés dinucléaires comportant un motif $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_{3,4}M$ faisant partie de l'échantillon.

Tableau 6.6 Composés $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_{3,4}M$ de structure connue.

Composé	Identificateur	Référence
$[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$	Cu-(6-2)	Chap. 6
$[(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{OH}_2)]^{4+}$	Zn-(5-2)	(15)
$[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})]^{4+}$	Zn-(5-1)	Chap. 5
$[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$ – Molécule A	Cd-(5-3A)	Chap. 5
$[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$ – Molécule B	Cd-(5-3B)	Chap. 5

a) Coordination au cycle imidazole

Si la coordination se faisait exactement le long de la paire d'électrons libres, les angles C2-N3-M (φ) et C4-N3-M (φ') (Schéma 6.3) seraient égaux ($\Delta\varphi = 0$) et l'atome M se situerait dans le plan du cycle imidazole ($\delta = 0$) (Schéma 6.4). Les données pertinentes observées dans l'échantillon de structures sont réunies au tableau 6.7.

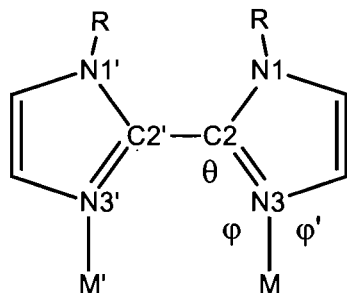


Schéma 6.3

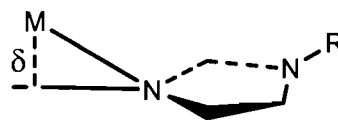


Schéma 6.4

Tableau 6.7 Paramètres structuraux reliés à la coordination du métal à l'imidazole.

Composé	M–N3–C2 φ (°)	M–N3–C4 φ' (°)	$\Delta\varphi$ (°)	δ (Å)
Cu-(6-2)	131,2	121,2	10,0	0,26
Zn-(5-2)	130,4	123,3	7,1	0,10
Zn-(5-1)	131,3	122,4	8,9	0,09
Cd-(5-3A)	132,3	121,4	10,9	0,07
Cd-(5-3B)	132,8	121,1	11,7	0,17

b) Conformation du squelette biimidazole

Dans les chélates du biimidazole *non-méthylé* (chapitres 3 et 4), les distances et les angles des cycles ne varient pas appréciablement lors de la coordination. Toutefois, les angles C2'–C2–N3 (θ , Schéma 6.3), qui sont égaux à C2'–C2–N1 dans le ligand libre, *diminuent* de 5-8°. La chélation crée donc des tensions qui se manifestent sur les angles à la jonction des deux cycles. On anticipe que cette région du ligand pourrait également absorber des tensions si ceci devenait nécessaire pour que Me₂biim adopte un rôle pontant. On constate, au tableau 6.8, qu'il y a en effet un écart de quelques degrés entre ces angles, mais dans le sens opposé (excepté 6-2).

Tableau 6.8 Paramètres structuraux caractéristiques au ligand Me₂biim.

Composé	C2'–C2–N1 (°)	C2'–C2–N3 θ (°)	τ (°)	Me–N1–C2 (°)	Me–N1–C5 (°)	δ'_{Mc} (Å)*
Cu-(6-2)	124,4	123,9	53,2	127,6	126,6	0,12
Zn-(5-2)	123,8	126,2	71,3	126,9	125,6	0,05
Zn-(5-1)	124,3	125,4	65,8	126,5	125,7	0,11
Cd-(5-3A)	122,4	127,5	79,9	126,0	126,1	0,06
Cd-(5-3B)	122,4	127,1	80,9	126,3	125,3	0,06

* δ'_{Mc} = distance entre le carbone méthyle et le plan du cycle imidazole

La rotation relative des cycles autour de la liaison C2–C2' est un facteur conformationnel crucial. La présence des groupes N1–Me ne permet pas d'atteindre une conformation coplanaire *syn*. On suppose que la distance C_{Me}–C_{Me} (d_{Me}) limite est 3,20 Å, valeur la plus petite observée parmi les composés étudiés dans cette thèse, pour le composé de cuivre ci-dessus. Ceci permet d'exclure un domaine de ~45° de part et d'autre de $\tau = 0$.

D'autre part, les valeurs du tableau 6.8 indiquent que la connexion du groupe méthyle sur le cycle est assez rigide. Les angles C2–N1–C_{Me} ont une très légère tendance à être plus grands que C5–N1–C_{Me}, mais la différence est à peine significative et de toute manière très faible. De plus, la distance C_{Me}–plan est, en moyenne, de 0,07 Å seulement. Donc, la géométrie dans cette région ne semble pas être influencée appréciablement par les contacts méthyles-méthyles.

c) *Contacts inter-ligands*

Les cycles imidazoles des différents ligands Me₂biim dans les complexes ont tendance à s'orienter à peu près parallèlement, ce qui permet de répartir toute pression stérique sur l'ensemble du cycle. Il peut même en résulter une certaine stabilisation par interactions π - π "stacking" si la distance entre les cycles parallèles est de ~3,4 Å.

Le tableau 6.9 donne une liste des contacts inter-ligands plus courts que la somme des rayons de van der Waals pour les structures. Les valeurs entre crochets correspondent à l'écart [$d_{vdw} - d_{AB}$] entre la distance d_{AB} et la somme d_{vdw} des rayons de van der Waals pour les atomes A et B. Les contacts N3...N3 entre atomes liés à un même atome métallique ne sont pas inclus, parce qu'ils dépendent peu des accommodements conformationnels exigés par la coordination, mais plutôt du nombre d'atomes N3 autour du métal et de la longueur de la liaison métal-N3. Pour représenter globalement l'effet de van der Waals, on réunit dans un même facteur I_{vdw} les contributions provenant de tous les autres contacts courts. Afin d'amplifier l'influence des contacts très courts plus préjudiciables, la sommation est faite non pas sur la

différence simple, mais sur son carré [$I_{\text{vdw}} = \Sigma(d_{\text{vdw}} - d_{\text{AB}})^2$].

On note que la proximité de 4 ligands dans le motif $\text{Cu}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{Cu}$ se traduit par un nombre élevé de contacts courts ($I_{\text{vdw}} = 0,34$). Dans les motifs $\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}$ et $\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}$, la présence de trois ligands seulement élimine la presque totalité des contacts et ceux qui restent sont à peine plus courts que la somme des rayons de van der Waals.

Tableau 6.9 Contacts inter-ligand courts et écarts par rapport à la somme des rayons de van der Waals (entre crochets).^a

Composé	Contacts d_{AB} (Å)		I_{vdw} (Å ²) ^b
Cu-(6-2)	N3–C4(2) 3,103 [0,147] C2–C4(2) 3,359 [0,041] N3'–C2(2) 3,084 [0,166] C2'–N3(2) 3,084 [0,166] C2'–C4(2) 3,246 [0,154] C5'–C _{Me} (2) 3,620 [0,080] C4'–C2(2) 3,246 [0,154] C4'–C _{Me} (2) 3,692 [0,008] C4'–N3'(2) 3,103 [0,147] C4'–C2'(2) 3,359 [0,041] C _{Me} '–C5(2) 3,620 [0,080] C _{Me} '–C4(2) 3,692 [0,008] N3–C2(3) 3,229 [0,021]	N3–C2'(3) 3,084 [0,166] C2–N3'(3) 3,107 [0,143] C2–C2'(3) 3,320 [0,080] C2–C4'(3) 3,316 [0,084] C5–C _{Me} '(3) 3,561 [0,139] C4–N3(3) 3,097 [0,153] C4–C2(3) 3,347 [0,053] C4–C2'(3) 3,329 [0,071] C _{Me} –C5'(3) 3,561 [0,139] N3'–C4'(3) 3,058 [0,192] C2'–N3'(3) 3,244 [0,006] C2'–C4'(3) 3,327 [0,073]	0,336
Zn-(5-1)	N3–C2'(3) 3,232 [0,018]	C4–C2'(3) 3,372 [0,028]	0,001
Zn-(5-2)	aucun		0,000
Cd-(5-3A)	N3'–C2(2) 3,235 [0,015]	C5'–C5(2) 3,377 [0,023]	0,001
Cd-(5-3B)	C5–C5'(2) 3,302 [0,098]	C2'–C4(3) 3,396 [0,004]	0,010

^a Dans "N3'–C4(2) 3,103 [0,147]", les parenthèses renferment le numéro (2) du ligand auquel appartient le deuxième atome. Entre crochets, la différence [$d_{\text{vdw}} - d_{\text{AB}}$] en Å.

^b $I_{\text{vdw}} = \Sigma(d_{\text{vdw}} - d_{\text{AB}})^2$ pour $d_{\text{AB}} < d_{\text{vdw}}$. Rayons de van der Waals utilisés (Å): 1,55 (N), 1,20 (H), 1,70 (C cyclique), 2,00 (C_{Me}).

d) Sphère de coordination du métal

En général, pour un centre métallique donné adoptant un type de coordination donné, les longueurs des liaisons M–N(imidazole) varient peu lorsque les angles autour du métal s'écartent raisonnablement des valeurs attendues pour le polyèdre idéal. Elles seront donc considérées comme une constante. Par contre, les études cristallographiques montrent que les angles s'ajustent aux contraintes stériques imposées par les ligands et leurs écarts par rapport à ceux des polyèdres de coordinations idéalisées doivent être considérés.

6.4.2. Simulations

Au moyen d'un logiciel créé à cette fin (voir annexe II, section A), on construit des espèces dinucléaires $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_nM$ (où $n = 3$ ou 4) de symétrie idéalisée D_3 ou D_4 . Au moyen de boucles imbriquées, ce logiciel permet d'imposer successivement une gamme de valeurs à chacun des paramètres ajustables suivants: l'angle θ (schéma 6.3), l'angle τ (schéma 6.4), l'angle ρ , qui décrit l'inclinaison du ligand (défini par sa liaison C2–C2') par rapport à l'axe M–M (Figure 6.8) et la distance d_{MM} entre les atomes métalliques. On crée ainsi un grand nombre de "microstructures", qui sont analysées individuellement afin de ne retenir que celles qui sont raisonnables.

Le domaine dans lequel peut varier chacun des paramètres est indiqué au tableau 6.10. Ces domaines, dont le choix est expliqué en détail dans l'annexe II, dépassent très largement les limites prévues à partir des structures connues. Pour une série de calculs donnée, on utilise une longueur de liaison M–N3 fixe. Pour chacune des deux stoechiométries, une première série de calculs a été effectuée pour une distance de 2,00 Å, parce qu'elle correspond aux distances Cu–N3 et Zn–N3 observées dans le présent travail et qu'elle est représentative de la distance attendue pour plusieurs autres métaux. Pour la deuxième série, une distance de 2,40 Å a été utilisée pour représenter un gros centre métallique et établir la tendance créée par l'allongement de la liaison M–N3.

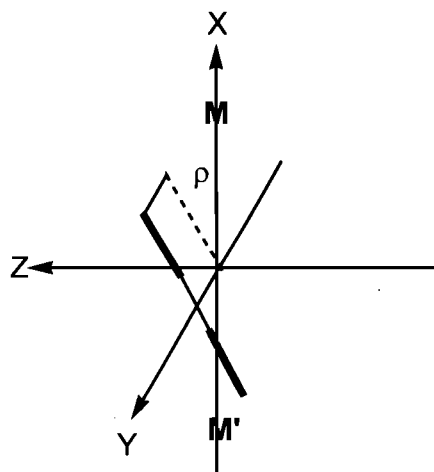


Figure 6.8. Définition de l'angle d'inclinaison ρ . Le ligand Me_2biim est représenté sur la tranche, les traits gras correspondant aux cycles imidazoles et le trait fin au lien C2-C2' (perpendiculaire à l'axe Y).

Tableau 6.10 Domaines dans lesquels varient les paramètres ajustables au cours des calculs de simulation.

Paramètre	Domaine balayé	Incrément
θ (°)	110 – 140	1,0
τ (°)	30 – 90	1,0
ρ (°)	0 – 90	1,0
d_{MM} (Å)	2,00 – 5,50	0,10

Dans ces calculs, on fait varier les angles θ , τ et ρ par pas de 1° et la distance d_{MM} par pas de 0,10 Å. Chaque série génère ainsi plus de 6 000 000 microstructures, parmi lesquelles on ne retient que celles qui sont raisonnables à la lumière de cinq indicateurs susceptible de révéler les principaux effets déstabilisants.

Le cinq caractéristiques structurales retenues sont l'angle θ (C2'-C2-N3), la

différence $\Delta\varphi$ entre les angles C–N3–M, la distance δ entre l'atome métallique et le plan de cycle, la distance intra-ligand d_{Mc} entre les groupes méthyles, ainsi que le facteur I_{vdw} qui quantifie l'ensemble des autres contacts de van der Waals inter-ligands. Si au moins un de ces indicateurs dépasse des limites raisonnables, la microstructure est rejetée.

Le seuil de déstabilisation pour chacun de ces indicateurs est donné au tableau 6.11. Ces valeurs ont été déterminées à partir des écarts à l'idéalité observés dans les structures en leur appliquant une légère majoration. Des valeurs un peu différentes ont été utilisées pour les deux stoechiométries, en accord avec les résultats observés.

Tableau 6.11 Seuils de déstabilisation pour les indicateurs structuraux.

Paramètre	Domaine	Seuil de déstabilisation	
		$M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$	$M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$
θ (°)	$ \varphi - 126 $	> 3	> 3
φ (°)	$ \varphi - \varphi' $	> 16	> 15
δ (Å)	δ	> 0,30	> 0,25
d_{Mc} (Å)	d_{Mc}	< 3,20	< 3,20
I_{vdw} (Å ²)	$\sum (d_{vdw(AB)} - d_{AB})^2$ si $d_{AB} < d_{vdw(AB)}$ ^a	> 0,40	> 0,15

^a Sommation effectuée sur les distances reliant chaque atome du cycle imidazole de référence à tous les autres atomes de la molécule, en excluant les interactions méthyle-méthyle intra-ligand, dont on tient compte séparément.

a) Composés $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$

Les résultats de la simulation pour une distance M–N3 de 2,00 Å sont représentés à la figure 6.9. Parmi les quelque 6 000 000 de microstructures générées, seulement 111 se situent en deçà des seuils de déstabilisation et elles sont représentées sous forme d'une carte τ - ρ . Chacune des cases correspond à une combinaison donnée des angles τ et ρ , et la valeur qui y figure est le nombre de microstructures retenues présentant cette combinaison et différentes valeurs de θ et

d_{MM} . Les valeurs données à droite, à l'extérieur de la grille, constituent les limites entre lesquelles peut se situer la distance M-M, l'angle N3-M-M correspondant apparaissant entre parenthèses.

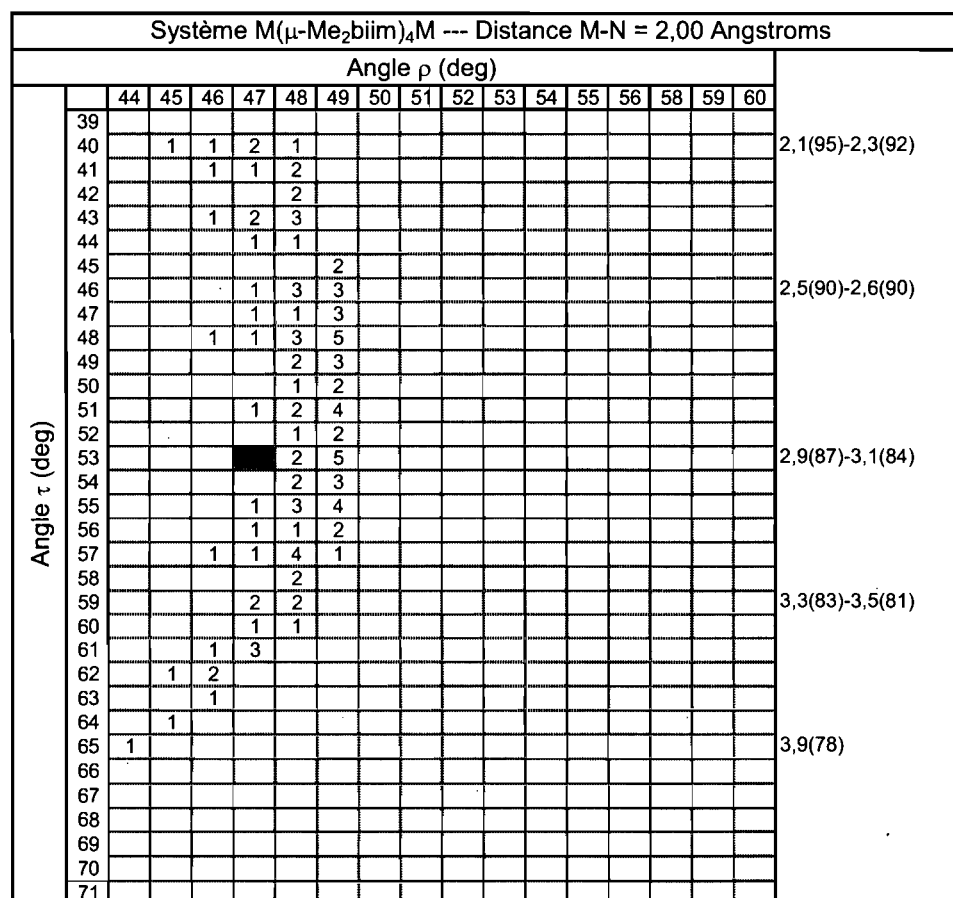


Figure 6.9. Carte τ - ρ pour un système $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$ et une longueur de liaison M-N3 de 2,00 Å.

On constate qu'une espèce $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$ ne peut exister que dans une bande étroite de valeurs de ρ , comprise entre 44 et 49°. Ceci est compatible avec l'encombrement important créé par la présence de 4 ligands autour de l'axe M-M, tel que révèle le facteur I_{vdw} relativement élevé (Tableau 6.9). Ainsi, quelle que soit la conformation du ligand, il est très difficile de changer son inclinaison par rapport à la

direction M–M sans que ses cycles n’entrent en contact avec ceux des ligands voisins.

La figure 6.9 est applicable à la structure de $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4]^{4+}$ décrite ci-dessus, puisque celle-ci possède des liaisons Cu–N3 de $\sim 2,01$ Å. Les valeurs de τ et ρ observées correspondent au carré noir situé à mi-hauteur, alors que la distance Cu–Cu est de 3,09 Å et l’angle N3–Cu–Cu est de 86° (c’est-à-dire N3–Cu–OH₂ de 94°).

D’après la figure 6.9, le squelette $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{M}$ pourrait être étiré jusqu’à 3,9 Å ou comprimé jusqu’à 2,1 Å. La figure 6.10 illustre ces deux structures extrêmes, qui peuvent être atteintes avec des modifications acceptables des différents paramètres ajustables.

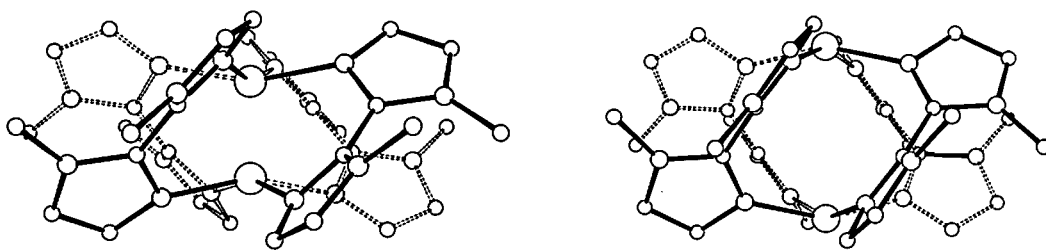


Figure 6.10. Microstructures pour un motif $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{M}$ dont la distance M–M est de 2,1 Å (gauche) ou 3,9 Å (droite).

Un étirement pourrait être induit par un ligand axial plus volumineux ou meilleur donneur que H₂O, ce qui conduirait à un angle N3–Cu–L_{axial} supérieur et, par conséquent, à un angle N3–Cu–Cu plus petit. Le système pourrait vraisemblablement tolérer un étirement jusqu’à 3,5 Å, qui maintiendrait un angle N3–Cu–Cu $\geq 80^\circ$ (N3–Cu–L_{axial} $\leq 100^\circ$). Toutefois, il est peu probable que l’étirement atteigne 3,9 Å, car les angles seraient hors du domaine normal pour un centre Cu(II). D’autre part, si l’on pouvait diminuer la distance Cu–Cu, il apparaîtrait sans doute des interactions antiferromagnétiques comme dans le cas des carboxylates de cuivre (Figure 6.11), où la

distance Cu–Cu est de 2,7-2,8 Å (17). Toutefois, ceci exigerait vraisemblablement l'imposition d'une pression externe, car les angles N3–Cu–L_{axial} seraient voisins de 90°, ce qui ferait ainsi disparaître la pyramidalisation habituellement observée autour du centre Cu(II).

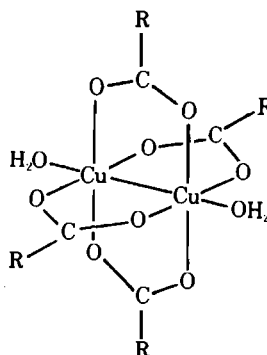


Figure 6.11. Structure de $\text{Cu}_2(\text{carboxylate})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce motif structural peut être adopté par plusieurs autres centres métalliques.

La figure 6.9 permet de spéculer sur le comportement d'autres éléments de transition de la première série susceptibles d'adopter une coordination de type pyramide carrée ou plan carré, car ils posséderaient des distances M–N3 voisines de 2,00 Å. Par exemple, Ni(II) forme couramment des complexes plans carrés et il devrait pouvoir remplacer le cuivre dans un squelette $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{M}$. La disponibilité d'un site axial, qui pourrait rester vacant ou être occupé par un contre-ion ou un autre ligand, devrait conduire à des composés présentant des propriétés solvato-, vapo- ou thermochromiques, comme ceux décrits récemment par Baho et Zargarian (18, 19). Pour obtenir une espèce présentant une courte distance M–M, il faudrait qu'il existe une certaine attraction métal-métal. Ceci est tout à fait envisageable, notamment, avec Cr(II), qui forme très couramment des carboxylates du même type que Cu(II) (Figure 6.11) et comporte une liaison Cr–Cr quadruple dont la longueur varie de 2,2 à 2,6 Å (20).

Système M(μ-Me ₂ biim) ₄ M --- Distance M-N = 2,40 Angstroms																			
		Angle ρ (deg)																	
Angle τ (deg)		46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60			
	39																		
	40										1	2	3					2,2(90)-2,4(87)	
	41										1	1	3						
	42												2	2					
	43										2	2	4	1					
	44										1	1	2	3					
	45												2	3					
	46										1	2	4	3				2,5(87)-2,8(84)	
	47										1	1	2	3					
	48									1	2	2	6	2					
	49										1	2	4	1					
	50										1	2	2	2					
	51									1	2	4	6	1					
	52										1	4	4						
	53									1	4	6	5					3,0(83)-3,4(79)	
	54									1	2	4	5						
	55									2	4	9	3						
	56									1	4	6	1						
	57							1	1	3	6	8	1						
	58									2	5	5							
59							1	2	4	8	1								
60							1	1	4	5							3,6(79)-3,8(76)		
61							1	1	3	6	3								
62							2	4	6	8	1								
63							1	3	5	4									
64						1	3	4	6	1									
65					1	2	4	7	3								4,0(75)-4,3(72)		
66						1	3	5											
67						1	2	6	2										
68				1	2	5	3												
69					2	3											4,4(73)-4,5(71)		
70					1	1													
71																			

Figure 6.12. Carte τ - ρ pour un système $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$ et une longueur de liaison M-N3 de 2,40 Å.

Si l'on pousse plus loin le parallèle entre $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$ et les carboxylates dinucléaires, on peut croire que plusieurs éléments de transition des deuxième et troisième séries pourraient se comporter de la même manière, notamment Mo/W, Tc/Re, Ru/Os et Rh/Ir (20). D'autre part, dans un rôle semblable à celui envisagé pour Ni(II), on peut penser à Pd(II) et Pt(II), dont la préférence pour la coordination plan carrée est encore plus marquée que celle de Ni(II). Ces atomes plus gros formeraient évidemment des liaisons M-N3 plus longues, mais on peut vérifier à la figure 6.12, calculée pour une distance M-N3 de 2,40 Å, que les conditions nécessaires sont réalisables. En effet, l'augmentation de la distance M-N3 confère au système une latitude conformationnelle un peu plus grande, puisque la zone de microstructures

acceptables est un peu plus étendue que celle de la figure 6.9.

b) Composés $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$

On donne aux figures 6.13 et 6.14, les cartes τ - ρ pour une espèce à trois ligands pontants et des distances M-N3 fixée à 2,00 et 2,40 Å, respectivement. De toute évidence, la présence de seulement trois ligands autour de l'axe M-M laisse énormément de latitude conformationnelle au système. Même lorsque la longueur de liaison M-N3 est de 2,00 Å, le ligand peut adopter un angle dièdre τ couvrant presque toute la plage accessible (45-90°) et l'inclinaison ρ peut varier dans un très large domaine (48-65°), conduisant à plus de 14 000 microstructures acceptables. La zone se déplace quelque peu vers la droite quand la distance passe à 2,40 Å, tout en restant très grande, alors que le nombre de microstructures retenues est de plus de 15 000. Bref, contrairement aux systèmes $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$, il existe une vaste gamme d'arrangements τ - ρ compatibles avec un grand domaine de distances M-M et d'angles N3-M-M.

Ce squelette possède la symétrie pour assurer la coordination à des atomes métalliques soit sur une face de tétraèdre, comme dans $[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})]^{4+}$ (Figure 5.1, chapitre 5), soit sur une face d'octaèdre, comme dans $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Figure 5.3). Pour une coordination parfaitement tétraédrique, l'angle N3-M-M serait de 70,5°, tandis qu'il serait de 54,5° pour un octaèdre¹. Comme il y a une corrélation générale inverse entre la distance M-M et l'angle N3-M-M, les centres octaédriques devraient se trouver à plus grande distance l'un de l'autre que les centres tétraédriques. C'est effectivement ce qui a été observé dans nos composés de Zn(II) et de Cd(II).

¹ Pour trois liaisons M-N3 reliées par un axe C_3 et faisant entre elles un angle β (N3-M-N3), l'angle α (N3-M-M') que fait chaque liaison avec l'axe C_3 est obtenu à partir de l'équation $\sin \alpha = (4/3)^{1/2} \sin (\beta/2)$.

		Système M(μ -Me ₂ biim) ₃ M --- Distance M-N = 2,0 Angstroms																											
		Angle ρ (deg)																											
Angle τ (deg)		45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
		45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
45																													
46																													
47																													
48					1	2	3	4	5	7	7	8	10	11	12	12	11	11	10	7									
49					1	2	3	4	6	6	8	9	11	12	11	12	11	11	8	2									
50						2	2	4	5	6	7	9	10	11	12	11	11	12	9	4									
51						2	3	6	8	10	12	15	18	21	23	23	23	23	22	18	7								
52						1	2	4	7	9	11	14	16	20	21	23	23	22	24	19	8								
53					1	1	4	7	11	14	18	22	27	29	33	33	34	35	33	25	11								
54						1	2	6	8	12	15	20	24	29	31	33	35	33	34	27	13								
55						1	2	6	8	12	17	22	28	34	38	42	44	45	45	43	33	15							
56							2	4	6	10	15	20	26	32	36	40	43	44	44	43	32	16							
57							1	4	6	10	15	20	27	34	41	45	51	52	55	50	37	16	1						
58							1	2	5	8	12	17	23	31	37	44	47	52	54	50	37	18	1						
59							2	5	8	12	17	24	33	39	48	52	59	61	63	62	57	39	18	1					
60							2	3	6	9	16	21	27	36	43	50	55	60	62	61	56	38	18	2					
61							3	6	9	14	21	26	35	44	53	58	65	69	70	67	54	36	18	1					
62							5	8	13	20	26	35	42	53	60	68	72	76	77	68	56	38	16	2					
63							4	6	11	16	24	30	40	48	57	64	70	75	75	69	53	35	17	1					
64							6	10	16	23	30	39	47	55	65	72	77	80	77	67	51	34	15	2					
65							5	8	13	19	27	35	44	52	62	69	75	78	77	65	51	32	13	1					
66							3	6	11	16	24	31	40	48	57	65	72	75	74	64	49	32	13						
67							2	4	9	14	20	28	37	45	55	62	70	73	70	63	48	30	11						
68							1	4	7	11	18	25	33	42	52	58	65	71	59	45	28	9							
69							3	5	10	15	23	29	38	49	55	63	66	64	56	42	24	8							
70							1	4	8	13	19	27	35	44	54	59	62	61	52	38	21	6							
71							1	2	7	10	17	23	31	40	50	56	57	55	49	33	18	4							
72								2	4	9	15	20	28	37	47	51	54	52	44	30	14	3							
73								1	4	7	12	19	25	34	42	46	49	46	40	26	11	1							
74								1	2	6	10	16	23	32	39	42	43	43	34	21	8								
75									2	4	8	14	20	29	36	40	40	37	30	17	5								
76									1	3	6	11	18	25	32	36	36	33	24	13	3								
77										2	5	9	15	23	28	32	32	29	20	9	2								
78											2	4	8	14	20	26	27	27	25	17	7	1							
79										1	3	6	11	18	23	25	25	19	12	5									
80											2	5	9	15	20	21	20	15	8	2									
81											1	4	7	13	17	18	16	9	5	1									
82											1	3	6	11	16	16	13	6	1										
83												2	5	10	13	12	8	4	1										
84												1	4	8	10	8	4	1											
85												1	3	6	7	6	3												
86													2	4	5	3													
87													2	3	4	1													
88													1	2	1														
89																													
90																													
91																													
92																													

Figure 6.13. Carte τ - ρ pour un système M(μ -Me₂biim)₃M et une longueur de liaison M-N₃ de 2,00 Å.

		Système M(μ -Me ₂ biim) ₃ M — Distance M-N = 2,40 Angstroms																											
		Angle ρ (deg)																											
		45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Angle τ (deg)	45																												
	46																												
	47																												
	48																												
	49																												
	50																												
	51																												
	52																												
	53																												
	54																												
	55																												
	56																												
	57																												
	58																												
	59																												
	60																												
	61																												
	62																												
	63																												
	64																												
	65																												
	66																												
	67																												
	68																												
	69																												
	70																												
	71																												
	72																												
	73																												
	74																												
	75																												
	76																												
	77																												
	78																												
	79																												
	80																												
	81																												
	82																												
	83																												
	84																												
	85																												
	86																												
	87																												
	88																												
	89																												
	90																												
	91																												
	92																												

Figure 6.14. Carte τ - ρ pour un système M(μ -Me₂biim)₃M et une longueur de liaison M-N₃ de 2,40 Å.

La figure 6.13 a été calculée pour une distance M–N3 de 2,00 Å, ce qui correspond à la distance normale Zn–N3 (~2,01 Å). Le carré noir représente la structure observée pour le squelette $\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}$ (Zn–Zn = 3,9 Å; $\tau = 68^\circ$; $\rho = 60^\circ$, N3–Zn–Zn = $\sim 71^\circ$). L'angle N3–M–M correspond exactement à celui qui est attendu pour une coordination tétraédrique. Pour le composé de Cd, dont la liaison Cd–N3 est de 2,29 Å, il vaut mieux utiliser le diagramme correspondant à 2,40 Å (Figure 6.14), où le carré noir représente cette structure. Comme les deux nitrates terminaux dans $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ sont peu encombrants, l'octaèdre est déformé et les angles N3–Cd–N3 sont supérieurs à 90° . La moyenne est de $99,8^\circ$, de sorte que l'angle N3–Cd–Cd est de 62° , donc plus grand que prévu pour un octaèdre parfait ($54,5^\circ$). Selon ces diagrammes, il apparaît que la présence de ligands terminaux peu encombrants est une condition pour obtenir un centre métallique hexacoordonné, car il n'existe pas de microstructure correspondant à des angles N3–M–M correspondant à l'octaèdre non déformé. Donc, le comportement de ces systèmes est dominé non pas par les contacts de van der Waals inter-ligands, mais par la sphère de coordination du métal. Par ailleurs, dans ces deux exemples, les distances M–M sont très grandes et bien que les ligands pontants permettent de maintenir les deux centres métalliques à une distance déterminée, il n'y a pas d'interaction directe entre eux.

On pourrait envisager qu'une liaison métal-métal puisse agir comme force motrice pour rapprocher ces deux atomes. On constate en effet aux figures 6.13 et 6.14 que la distance M–M peut être réduite jusqu'à 2,3 Å, soit dans un domaine compatible avec des liaisons métal-métal. Toutefois, la formation d'une telle liaison le long de l'axe C_3 d'un système à trois ligands pontants est assez rare. Cette symétrie est réalisée dans Mo_2L_6 (L = NR_2 , OR) (20) (Figure 6.15). On croit également qu'il y a une liaison métal-métal dans certains ions complexes halogénés $[\text{M}_2\text{X}_9]^{n-}$ (M = Mo, W, Re) (20). Toutefois, hormis la symétrie C_3 passant par les atomes métalliques, ces systèmes présentent peu de similitude avec le squelette $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{M}$.

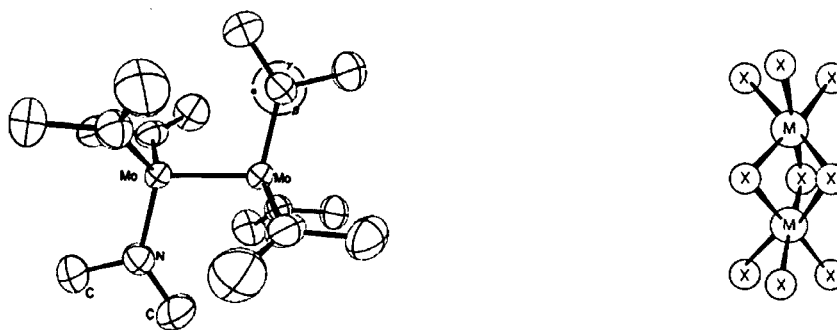


Figure 6.15. Structures de $\text{Mo}_2(\text{NR}_2)_6$ et $[\text{W}_2\text{X}_9]^{3-}$, où il existe une liaison métal-métal (20).

Par ailleurs, ces systèmes se prêteraient bien à des processus dans lesquels l'indice de coordination alterne entre 4 et 6 par échange de deux ligands. Cette alternance pourrait permettre des phénomènes réversibles conduisant à des matériaux solvato-, vapo- ou thermochromiques. Un centre métallique reconnu pour produire de tels phénomènes est Co(II) , pour lequel on observe des changements de couleur saisissants en passant de la coordination octaédrique (par exemple, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ rose) à tétraédrique ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ bleu). De même, dans de nombreux processus catalytiques, un réactif impliqué dans une addition oxydante se scinde en deux fragments qui se coordonnent et augmentent l'indice de coordination de 2 unités, puis une élimination subséquente ramène l'indice de coordination au point de départ. Un composé dinucléaire $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{M}$ pourrait servir de support à un tel processus, alors que l'énergie excédentaire à stocker temporairement dans le système serait répartie dans l'ensemble des ligands pontants. Grâce aux changements conformationnels accompagnant le changement de distance M-M , l'ensemble des ligands pontants pourrait ainsi agir à la manière d'un ressort (Figure 6.16), qui peut emmagasiner une certaine quantité d'énergie en se comprimant et la restituer réversiblement par la suite.

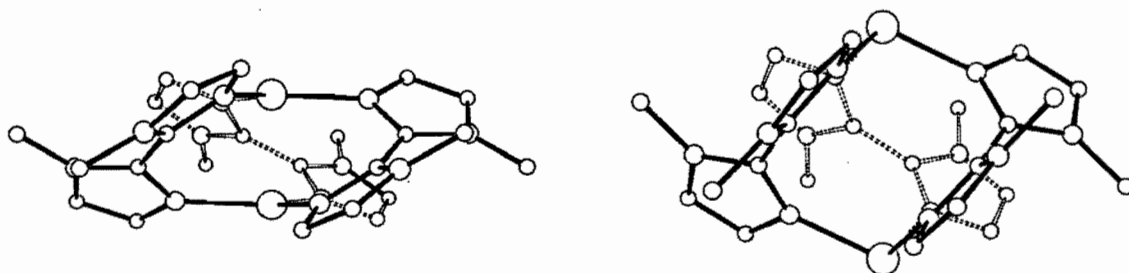


Figure 6.16. Structure d'un squelette $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$ dans lequel la distance $M-M$ est de 2,30 Å (gauche) et de 4,50 Å (droite).

6.4.3 Remarques finales

Les simulations effectuées dans ce travail sont assez sommaires et ne prétendent pas fournir une modélisation rigoureuse des systèmes $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_{3,4}M$, puisqu'elles ne quantifient pas les énergies impliquées et ne proposent aucune pondération pour les différents facteurs déstabilisants considérés. Elles permettent néanmoins de faire ressortir les similitudes et différences entre les deux stoechiométries et elles révèlent une grande versatilité conformationnelle, dont l'application pourrait être étendue à plusieurs systèmes.

Références

1. C. A. Hester, R. G. Baughman et H. L. Collier. *Polyhedron* **16**, 2893 (1997).
2. R. L. Sang et L. Xu. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1260 (2006).
3. L. Gruia, F. D. Rochon et A. L. Beauchamp. Résultats non publiés. (2008).
4. R. Sang et L. Xu. *Acta Crystallogr.* **E61**, m793 (2005).
5. M. L. Hu, X. Q. Cai et J. X. Chen. *Acta Crystallogr.* **C61**, m403 (2005).
6. X. L. Gao, Y. B. Wei, Y. P. Li et P. Yang. *Acta Crystallogr.* **C61**, M10 (2005).
7. L. Gruia, F. D. Rochon et A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **E62**, m617 (2006).
8. R. L. Sang et L. Xu. *Inorg. Chim. Acta.* **359**, 2337 (2006).
9. B. Therrien et A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **C55**, IUC9900054 (1999).
10. W. Clegg, J. R. Nicholson, D. Collison et C. D. Garner. *Acta Crystallogr.* **C44**, 453 (1988).
11. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson et R. Taylor, (eds.), "International Tables for Crystallography", Volume C. Kluwer Academic Press, Dordrecht (The Netherlands), 1995.
12. S. Fortin et A. L. Beauchamp. *Inorg. Chem.* **39**, 4886 (2000).
13. S. Fortin et A. L. Beauchamp. *Inorg. Chem.* **40**, 105 (2001).
14. S. Fortin, P.-L. Fabre, M. Dartiguenave et A. L. Beauchamp. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3520 (2001).
15. R. Sang et L. Xu. *Inorg. Chem.* **44**, 3731 (2005).
16. J. S. Casas, A. Castineiras, Y. Parajo, M. L. Perez-Paralle, A. Sanchez, A. Sanchez-Gonzalez et J. Sordo. *Polyhedron* **22**, 1113 (2003).
17. F. A. Cotton et G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry". Wiley, 1988.

18. N. Baho et D. Zargarian. *Inorg. Chem.* **46**, 299 (2007).
19. N. Baho et D. Zargarian. *Inorg. Chem.* **46**, 7621 (2007).
20. F. A. Cotton et R. A. Walton, "Multiple Bonds Between Metal Atoms". John Wiley, New York, 1982.

Chapitre 7. Conclusions générales et perspectives

Ce projet de recherche a permis d'avancer les connaissances sur la réactivité du ligand 2,2'-biimidazole et de son dérivé 1,1'-diméthyl-2,2'-biimidazole envers certains métaux. Avec le biimidazole non substitué (H_2biim), tous les complexes isolés étaient mononucléaires. Ces composés ont permis de dégager des tendances générales dans le comportement de ce ligand et dans l'aptitude des complexes à participer à des interactions intermoléculaires, renseignements susceptibles de guider les efforts futurs vers l'obtention d'architectures supramoléculaires. En parallèle, nous avons aussi obtenu des motifs structuraux di- et trinucéaires originaux renfermant un squelette biimidazole pontant avec le dérivé diméthylé (Me_2biim).

Il s'est avéré difficile de réunir des conditions idéales pour effectuer les réactions avec H_2biim en raison de sa très faible solubilité, conséquence de sa structure formée de chaînes infinies de molécules liées par des ponts hydrogène. Quand le sel métallique utilisé dans la synthèse était un chlorure, l'intermédiaire d'argent $[Ag(H_2biim)](NO_3)$ nous a été particulièrement utile dans le contrôle du déplacement d'ion Cl^- .

Le biimidazole neutre (H_2biim) forme généralement des composés chélates, dans lesquels les deux azotes non-coordonnés restent protonés, de sorte qu'il ne peut pas jouer un rôle pontant. Nous avons ainsi obtenu des composés de zinc(II), notamment un complexe tétracoordonné neutre $Zn(H_2biim)Cl_2$ et un composé cationique hexacoordonné $[Zn(H_2biim)_2(CH_3OH)_2]^{2+}$. Quant aux complexes de Cd(II) que nous avons obtenu, ils sont tous octaédriques et un motif structural *trans*- $[Cd(H_2biim)_2L_2]$ a été observé, même quand la réaction a été effectuée avec un excès du sel métallique. Dans ces complexes, les angles chélates sont petits (80-82° pour Zn, 72-75° pour Cd) et c'est la cause principale des déformations des angles de coordination. Les deux cycles imidazole sont approximativement coplanaires, ce qui maintient la résonance entre les deux systèmes aromatiques.

Comme les deux atomes d'azote non-coordonnés restent protonés, la formation de motifs structuraux étendus repose sur la formation de liaisons hydrogène. L'empilement utilise de façon efficace les possibilités qu'offrent le solvant, les ligands accessoires (H_2O , CH_3OH) et les contre-anions, ces derniers jouant un rôle dominant. Les anions utilisés ici (principalement NO_3^- , ClO_4^-) ont conduit à des arrangements intéressants et ils ont permis de dégager des tendances relatives à l'assemblage.

Le composé $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$, contenant un centre Cr(III) octaédrique, nous a conduit par déprotonation au complexe neutre $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$, qui conserve la coordination octaédrique. Le biimidazole se trouve sous sa forme mono-anionique Hbiim^- , dans laquelle un cycle est protoné et l'autre est déprotoné, ce qui fournit les conditions optimales pour la formation de paires des liens $\text{N-H}\cdots\text{N}$ complémentaires. À cause de l'inertie cinétique du chrome(III), le composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ est une composante prometteuse pour créer des superstructures contrôlées. En plus du complexe sans solvant, nous avons aussi isolé deux solvates, soient $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6$ (diisopropyléther) et $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le premier adopte une structure poreuse du type nid d'abeille, dans laquelle des canaux infinis piègent des molécules de solvant. Le second possède une structure tout à fait inattendue, dans laquelle la capacité du $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$ à former des liens hydrogène est exprimée *via* des molécules d'eau stratégiquement placées pour optimiser ces interactions. Les molécules de benzène sont accueillies dans les poches formées par cinq unités $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3$.

Pour le ligand Me_2biim , l'ajustement optimal des paramètres structuraux nous a conduit à des unités stables du type $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn(II)}$ et Cd(II)), où trois ligands pontent des faces triangulaires de tétraèdres ou d'octaèdres, ou du type $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu(II)}$), où quatre ligands pontent des plans carrés. La taille et la charge du cation métallique ainsi que la nature des anions influencent la nature d'un tel regroupement. Bien que Zn(II) puisse avoir un nombre de coordination de 4, 5 ou 6 avec H_2biim , seulement un nombre de coordination de 4 est observé avec Me_2biim .

Toutefois, Cd(II) présente une coordination octaédrique et pour Cu(II) une coordination pyramide carrée a été observée.

Il est intéressant de noter que dans toutes les unités di- et trinuéclaires avec le ligand Me₂biim, les cycles imidazole participent à des interactions intramoléculaires de type π - π "stacking" entre les ligands pontants. Ces interactions sont plus importantes dans les composés de Cd. La perte d'aromaticité due au grand angle de torsion entre les deux cycles dans les ligands pontants est probablement équilibrée par ces interactions d'empilement π - π .

Des hélices $-\text{[Ag-Me}_2\text{biim]}_n-$ parallèles les unes aux autres ont été obtenues en faisant réagir Me₂biim avec AgNO₃. Leur surface est constituée, en alternance, des groupements méthyles du ligand et des atomes libres d'oxygène appartenant aux nitrates faiblement coordonnés. Un modèle périodique plus long et des distances Ag...Ag légèrement plus grandes que celles du composé avec le biimidazole ont été mis en évidence.

Dans le complexe $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$, quatre ligands Me₂biim décalés de 90° créent une cage autour de l'axe Cu...Cu. Dans un tel environnement, les deux unités CuN₄ de l'espèce dinuéclaire sont tournées de 45° une par rapport à l'autre selon la direction Cu...Cu, ce qui permet au métal d'être relativement près de la direction optimale de la paire d'électrons libres des atomes donneurs d'azote. Le moment magnétique normal observé à la température ambiante suggère l'absence d'importantes interactions métal-métal.

Perspectives

Le centre Cr(III) est particulièrement attirant pour le développement de composés paramagnétiques sur mesure, susceptibles d'avoir des applications dans le domaine des sciences de matériaux. Le motif Cr(Hbiim)₃ semble être une "brique" robuste pour la conception de matériaux magnétiques homométalliques ou hétérométalliques, ou des composés à valence mixte. Bien que le biimidazole mono-

déprotoné puisse former des ponts entre les ions métalliques, le dianion (biim^{2-}) devrait être beaucoup plus efficace dans la production de composés polymétalliques, vu sa capacité d'agir comme ligand tétradentate. La déprotonation complète du H_2biim ne semble pas se faire facilement, mais les composés des types $[\text{Cr}(\text{Hbiim})_2(\text{biim})]^-$, $[\text{Cr}(\text{Hbiim})(\text{biim})_2]^{2-}$ ou $[\text{Cr}(\text{biim})_3]^{3-}$ semblent être des "briques" très prometteuses pour l'assemblage d'architectures programmées mono- ou multidimensionnelles. D'une part, l'inertie cinétique confère au centre Cr^{3+} une durée de vie relativement longue pour la construction d'architectures supramoléculaires. D'autre part, le ligand sous sa forme neutre ou anionique offre plusieurs possibilités d'autoassemblage par liens de coordination ou par liens hydrogène.

Quand au ligand apparenté Me_2biim , les études effectuées jusqu'à maintenant ne permettent pas de déterminer pourquoi les cations métalliques préféreraient un certain mode d'encapsulation (trois ou quatre ligands Me_2biim pontants). La nature du cation et des anions, ainsi que la préférence du cation métallique pour une certaine géométrie de coordination, ont sans doute un rôle important. Des simulations ont permis d'évaluer de plus près l'impact de certains paramètres structuraux caractérisant le ligand Me_2biim sur le type de complexe stabilisé et aussi d'envisager quelques perspectives pour ce projet.

Plusieurs métaux ayant une préférence marquée pour une coordination plane carrée pourraient permettre le développement des structures semblables à celle observée pour le cuivre (1). Ainsi, la présence, dans un squelette $\text{M}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{M}$, d'un centre $\text{Ni}(\text{II})$, qui forme couramment des complexes plans carrés, pourrait conduire à des composés présentant des propriétés solvato-, vapo- ou thermochromiques particulières (2). D'autres éléments de transition des deuxième et troisième séries devraient se comporter de la même manière. On peut ainsi mentionner $\text{Pd}(\text{II})$ et $\text{Pt}(\text{II})$, dont la préférence pour la coordination plane carrée est encore plus marquée que celle du $\text{Ni}(\text{II})$. Ces atomes plus gros formeraient évidemment des liaisons M-N_3 plus longues, mais les simulations effectuées nous ont permis de vérifier que les conditions conformationnelles nécessaires seraient réalisables.

Dans un squelette $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$, la présence d'atomes de Cr, qui sont connus pour la formation des dimères à liaison Cr–Cr quadruple (2,2 à 2,6 Å) (3), pourrait conduire à la formation d'espèces ayant des distances métal-métal courtes.

Pour les systèmes $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$, le comportement est dominé non pas par les contacts de van der Waals inter-ligands, mais par la sphère de coordination du métal. Ces systèmes se prêteraient bien à des processus dans lesquels l'indice de coordination alternerait entre 4 et 6 par échange de deux ligands. Cette alternance pourrait permettre des phénomènes réversibles conduisant à des matériaux possédant des caractéristiques bien définies. De même, dans de nombreux processus catalytiques, un réactif impliqué dans une addition oxydante se scinde en deux fragments qui se coordonnent et augmentent l'indice de coordination de deux unités, puis une élimination subséquente ramène l'indice de coordination au point de départ. Un composé dinucléaire $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$ pourrait servir de support à un tel processus, alors que l'énergie excédentaire à stocker temporairement dans le système serait répartie dans l'ensemble des ligands pontants. Ainsi, l'ensemble des ligands pourrait agir comme un ressort énergétique, qui emmagasine de l'énergie en se comprimant (distance M–M petite) et la restitue réversiblement par la suite (distance M–M grande).

Références

1. L. Gruia, F. D. Rochon et A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **E62**, m617 (2006).
2. N. Baho et D. Zargarian. *Inorg. Chem.* **46**, 299 (2007); N. Baho et D. Zargarian. *Inorg. Chem.* **46**, 7621 (2007).
3. F. A. Cotton et R. A. Walton, "Multiple Bonds Between Metal Atoms". John Wiley, New York, 1982.

Annexes

Annexe I Données cristallographiques

**Annexe II Simulation des structures pour des espèces
M(μ -Me₂biim)_{3,4}M**

Annexe I: Données cristallographiques

Rapport cristallographique de la structure du composé $\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})\text{Cl}_2$

Table 1. Crystal data and structure refinement for $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{Cl}_2 \text{N}_4 \text{Zn}$.

Empirical formula	$\text{C}_6 \text{H}_6 \text{Cl}_2 \text{N}_4 \text{Zn}$	
Formula weight	270.42	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 14.4444(3) \text{ Å}$ $b = 7.6330(1) \text{ Å}$ $c = 8.4959(2) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109.578(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$882.55(3) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	2.035 Mg/m^3	
Absorption coefficient	9.067 mm^{-1}	
$F(000)$	536	
Crystal size	0.23 x 0.18 x 0.15 mm	
Theta range for data collection	6.50 to 72.73°	
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-9 \leq k \leq 9$, $-7 \leq l \leq 9$	
Reflections collected	4706	
Independent reflections	853 [$R_{\text{int}} = 0.037$]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4400 and 0.1800	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	853 / 141 / 85	
Goodness-of-fit on F^2	1.148	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.1064$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0386$, $wR_2 = 0.1067$	
Largest diff. peak and hole	0.526 and -1.172 e/Å^3	

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C6 H6 Cl2 N4 Zn.

Zn(1)-N(13)	2.064(3)	C(12)-N(11)-C(15)	107.5(3)
Zn(1)-N(13)#1	2.064(3)	N(13)-C(12)-N(11)	111.4(3)
Zn(1)-Cl(1)	2.252(7)	N(13)-C(12)-C(12)#1	117.7(2)
Zn(1)-Cl(1)#1	2.252(7)	N(11)-C(12)-C(12)#1	130.9(2)
N(11)-C(12)	1.338(5)	C(12)-N(13)-C(14)	105.9(3)
N(11)-C(15)	1.376(5)	C(12)-N(13)-ZN1	111.2(3)
C(12)-N(13)	1.325(5)	C(14)-N(13)-ZN1	142.2(3)
C(12)-C(12)#1	1.463(6)	C(15)-C(14)-N(13)	108.9(4)
N(13)-C(14)	1.382(5)	C(14)-C(15)-N(11)	106.3(4)
C(14)-C(15)	1.366(5)	N(23)-ZN2-N(23)#1	81.8(3)
Zn(2)-N(23)	2.064(3)	N(23)-ZN2-CL2#1	126(3)
Zn(2)-N(23)#1	2.064(3)	N(23)#1-ZN2-CL2#1	109.0(2)
Zn(2)-Cl(2)#1	2.252(7)	N(23)-ZN2-CL2	109.0(2)
Zn(2)-Cl(2)	2.252(7)	N(23)#1-ZN2-CL2	126(3)
N(21)-C(22)	1.338(6)	CL2#1-ZN2-CL2	105(4)
N(21)-C(25)	1.376(5)	C(22)-N(21)-C(25)	107.5(3)
C(22)-N(23)	1.325(5)	N(23)-C(22)-N(21)	111.4(3)
C(22)-C(22)#1	1.463(6)	N(23)-C(22)-C(22)#1	117.8(4)
N(23)-C(24)	1.382(6)	N(21)-C(22)-C(22)#1	129.6(1)
C(24)-C(25)	1.366(5)	C(22)-N(23)-C(24)	105.9(3)
		C(22)-N(23)-ZN2	111.2(3)
N(13)-ZN1-N(13)#1	81.8(2)	C(24)-N(23)-ZN2	142.2(4)
N(13)-ZN1-CL1	109.0(2)	C(25)-C(24)-N(23)	108.9(4)
N(13)#1-ZN1-CL1	123.1(2)	C(24)-C(25)-N(21)	106.3(4)
N(13)-ZN1-CL1#1	123.1(2)		
N(13)#1-ZN1-CL1#1	109.0(2)		
CL1-ZN1-CL1#1	109.8(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+3/2

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C6 H6 Cl2 N4 Zn.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(11)-H(11)	CL1#2	0.88	2.55	3.290(4)	142.2
N(21)-H(21)	CL2#3	0.88	2.49	3.2(1)	138.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+3/2 #2 x,y+1,z #3 x,y-1,z

Rapport cristallographique de la structure du composé $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C14 H20 N10 O8 Zn.

Empirical formula	C14 H20 N10 O8 Zn		
Formula weight	521.780		
Temperature	220(2)K		
Wavelength	1.54056 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P 21/n		
Unit cell dimensions	a = 10.561(3) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 7.630(3) Å	$\beta = 91.86(2)^\circ$	
	c = 12.850(3) Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volume	1034.9(6) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.6744 Mg/m ³		
Absorption coefficient	2.253 mm ⁻¹		
F(000)	536		
Crystal size	0.49 x 0.18 x 0.11 mm		
Theta range for data collection	5.33 to 69.80°		
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15		
Reflections collected	16868		
Independent reflections	1959 [R _{int} = 0.09]		
Absorption correction	Integration		
Max. and min. transmission	0.82 and 0.41		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Goodness-of-fit on F ²	1.040		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0555, wR ₂ = 0.1471		
R indices (all data)	R ₁ = 0.0589, wR ₂ = 0.1495		
Largest diff. peak and hole	1.118 and -1.587 e/Å ³		

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C14 H20 N10 O8 Zn.

Zn-O(1)	2.167(2)	N(23)-C(22)	1.331(3)
Zn-N(13)	2.185(2)	N(23)-C(24)	1.360(3)
Zn-N(23)	2.105(2)	C(12)-C(22)	1.438(4)
Zn-O(1) ^a	2.167(2)	C(14)-C(15)	1.361(4)
Zn-N(13) ^a	2.185(2)	C(24)-C(25)	1.359(5)
Zn-N(23) ^a	2.105(2)	O(1)-C(1)	1.412(4)
N(13)-C(12)	1.328(3)	O(11)-N(1)	1.257(3)
N(11)-C(12)	1.341(3)	O(12)-N(1)	1.250(3)
N(21)-C(22)	1.340(3)	O(13)-N(1)	1.239(3)
<hr/>			
N(23) ^a -Zn-N(23)	180.0	N(23) ^a -Zn-N(13) ^a	79.87(8)
N(23)-Zn-N(13) ^a	100.13(8)	N(23) ^a -Zn-N(13)	100.13(8)
N(23)-Zn-N(13)	79.87(8)	N(13) ^a -Zn-N(13)	180.00
C(12)-N(13)-C(14)	105.7(2)	C(12)-N(13)-Zn	109.04(17)
C(14)-N(13)-Zn	145.00(16)	C(12)-N(11)-C(15)	107.3(2)
C(22)-N(21)-C(25)	107.2(2)	C(22)-N(23)-C(24)	106.2(2)
C(22)-N(23)-Zn	111.58(17)	C(24)-N(23)-Zn	142.23(19)
N(13)-C(12)-N(11)	111.2(2)	N(13)-C(12)-C(22)	119.7(2)
N(11)-C(12)-C(22)	129.1(2)	C(15)-C(14)-N(13)	109.6(2)
C(14)-C(15)-N(11)	106.2(2)	N(23)-C(22)-N(21)	110.8(2)
N(23)-C(22)-C(12)	119.6(2)	N(21)-C(22)-C(12)	129.6(2)
C(25)-C(24)-N(23)	109.2(2)	C(24)-C(25)-N(21)	106.7(2)
O(13)-N(1)-O(12)	120.2(2)	O(13)-N(1)-O(11)	120.9(2)
O(12)-N(1)-O(11)	118.9(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

^a -x, -y+2, -z+1**Table 3.** Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C14 H20 N10 O8 Zn.

D-H	d(D-H)	d(H··A)	∠DHB	d(D··A)	∠D·A
N(11)-H(11)	0.87	1.97	174.5	2.834(3)	O(11) ^b
N(21)-H(21)	0.87	1.97	163.6	2.813(3)	O(13) ^b
O(1)-H(1)	0.83	1.91	167.6	2.728(3)	O(12) ^c

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

^a -x, -y+2, -z+1 ^b x, y, z ^c x-1, y, z

Rapport cristallographique de la structure du composé $\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{ClO}_4)_2$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C12 H12 Cd Cl2 N8 O8.

Empirical formula	C12 H12 Cd Cl2 N8 O8
Formula weight	579.61
Temperature	293(2)K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 15.8996(14) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 9.7320(8) Å $\beta = 113.285(8)^\circ$ c = 13.4282(15) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1908.6(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.017 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.488 mm ⁻¹
F(000)	1144
Crystal size	0.17 x 0.41 x 0.58 mm
Theta range for data collection	2.5 to 28.0 deg.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	17859
Independent reflections	4601 [R(int) = 0.031]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7545 and 0.4976
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4601 / 42 / 281
Goodness-of-fit on F ²	0.979
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1113
R indices (all data)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.1213
Largest diff. peak and hole	1.33 and -0.95 e/Å ³

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C12 H12 Cd C12 N8 O8.

Cd-O11	2.619(3)	N33-C32	1.328(4)
Cd-O21	2.448(4)	N33-C34	1.369(4)
Cd-N13	2.272(3)	N41-C42	1.342(4)
Cd-N23	2.283(3)	N41-C45	1.377(5)
Cd-N33	2.289(3)	N43-C42	1.326(4)
Cd-N43	2.295(3)	N43-C44	1.378(5)
C11-O11	1.457(3)	C11-O12	1.401(4)
C11-O13	1.424(3)	C11-O14	1.411(5)
C12-O21	1.418(5)	C12-C22	1.455(4)
C12-O22	1.421(4)	C14-C15	1.353(7)
C12-O23	1.412(3)	C24-C25	1.352(6)
C12-O24	1.412(4)	C32-C42	1.449(4)
N11-C12	1.343(4)	C34-C35	1.351(5)
N11-C15	1.368(5)	C44-C45	1.346(5)
N13-C12	1.325(4)	N13-C14	1.374(5)
N21-C22	1.343(4)	N21-C25	1.373(5)
N23-C24	1.372(5)	N23-C22	1.319(4)
N31-C32	1.342(4)	N31-C35	1.372(5)
O11-Cd-O21	161.68(13)	Cd-O21-C12	133.6(3)
O11-Cd-N13	85.94(9)	C12-N11-C15	107.3(3)
O11-Cd-N23	97.15(9)	Cd-N13-C12	112.3(2)
O11-Cd-N33	83.23(9)	Cd-N13-C14	141.1(3)
O11-Cd-N43	81.64(9)	C12-N13-C14	106.3(3)
O21-Cd-N13	102.76(12)	C22-N21-C25	107.2(3)
O21-Cd-N23	100.65(12)	Cd-N23-C22	112.0(2)
O21-Cd-N33	87.68(12)	Cd-N23-C24	141.5(2)
O21-Cd-N43	80.66(12)	C22-N23-C24	106.4(3)
N13-Cd-N23	75.26(10)	C32-N31-C35	107.8(3)
N13-Cd-N33	169.17(9)	Cd-N33-C32	111.8(2)
N13-Cd-N43	103.37(10)	Cd-N33-C34	142.0(2)
N23-Cd-N33	105.99(10)	C32-N33-C34	106.1(3)
N23-Cd-N43	178.26(10)	C42-N41-C45	107.5(3)
N33-Cd-N43	75.15(10)	Cd-N43-C42	112.0(2)
O11-C11-O12	109.4(2)	Cd-N43-C44	142.1(2)
O11-C11-O13	109.2(2)	C42-N43-C44	105.9(3)
O11-C11-O14	107.4(2)	O12-C11-O13	109.3(3)
O12-C11-O14	112.0(2)	O13-C11-O14	109.6(3)
O21-C12-O22	110.7(3)	O21-C12-O23	108.2(3)
O21-C12-O24	107.7(2)	O22-C12-O23	109.6(2)
O22-C12-O24	110.3(3)	N11-C12-N13	110.7(3)
O23-C12-O24	110.3(3)	N11-C12-C22	129.4(3)
Cd-O11-C11	133.63(19)	N13-C12-C22	120.0(3)
N13-C14-C15	108.9(4)	N11-C15-C14	106.8(3)
N21-C22-N23	110.8(3)	N21-C22-C12	129.0(3)
N23-C22-C12	120.3(3)	N23-C24-C25	109.2(3)
N21-C25-C24	106.5(3)	N31-C32-N33	110.4(3)
N31-C32-C42	129.0(3)	N33-C32-C42	120.6(3)
N33-C34-C35	109.7(3)	N31-C35-C34	106.1(3)
N41-C42-N43	110.7(3)	N41-C42-C32	129.0(3)
N43-C42-C32	120.3(3)	N43-C44-C45	109.6(3)
N41-C45-C44	106.3(3)		

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C12 H12 Cd C12 N8 O8.

D-H	d(D-H)	d(H··A)	∠DHB	d(D··A)	··A
N(11)-H(11)	0.86	2.03	153.6	2.829(4)	O(22) ^a
N(21)-H(21)	0.86	2.09	151.8	2.874(4)	O(22) ^a
N(31)-H(31)	0.86	2.16	156.1	2.967(4)	O(11) ^b
N(41)-H(41)	0.86	2.36	148.6	3.124(4)	O(11) ^b

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

^a 1-x, 1-y, 1-z ^b -x, 1-y, 1-z

Rapport cristallographique de la structure du composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C14 H20 Cd N10 O8.

Empirical formula	C14 H20 Cd N10 O8
Formula weight	568.80
Temperature	220(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 7.747(5) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 18.963(9) Å $\beta = 93.91(5)^\circ$ c = 7.163(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1049.8(10) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.799 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.941 mm ⁻¹
F(000)	572
Crystal size	0.20 x 0.33 x 0.36 mm
Theta range for data collection	4.7 to 69.9 deg.
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9$, $-23 \leq k \leq 23$, $-8 \leq l \leq 8$
Reflections collected	6842
Independent reflections	1991 [R(int) = 0.054]
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.5100 and 0.2958
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6842 / 2 / 156
Goodness-of-fit on F ²	0.862
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0788
R indices (all data)	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0816
Largest diff. peak and hole	0.758 and -0.601 e/Å ³

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C14 H20 Cd N10 O8.

Cd-O1	2.363(3)	N21-C22	1.349(3)
Cd-N13	2.289(2)	N23-C24	1.378(3)
Cd-N23	2.348(3)	N23-C22	1.331(3)
Cd-O1_a	2.363(3)	Cd-N13_a	2.289(2)
Cd-N23_a	2.348(3)	C12-C22_a	1.447(3)
O1-C1	1.423(4)	C14 -C15	1.362(4)
C24-C25	1.357(4)	O11-N1	1.245(3)
O12-N1	1.252(3)	O13-N1	1.247(3)
N11-C15	1.369(3)	N11-C12	1.347(3)
N13-C12	1.331(3)	N13-C14	1.368(3)
N21-C25	1.370(3)		
O1-Cd-N13	85.63(9)	O1-Cd-N23	87.93(9)
O1-Cd-O1_a	180.00	O11-N1-O12	119.5(2)
O1-Cd-N13_a	94.38(9)	O12-N1-O13	120.8(2)
O1-Cd-N23_a	92.07(9)	O11-N1-O13	119.7(2)
N13-Cd-N23	105.07(8)	N13-C12-C22_a	120.9(2)
O1_a-Cd-N13	94.38(9)	N11-C12-C22_a	128.3(2)
N13-Cd-N13_a	180.00	N11-C12-N13	110.7(2)
N13-Cd-N23_a	74.93(8)	N13-C14-C15	109.2(2)
O1_a-Cd-N23	92.07(9)	N11-C15-C14	106.6(2)
N13_a-Cd-N23	74.93(8)	N21-C22-N23	111.4(2)
N23-Cd-N23_a	180.00	N21-C22-C12_a	127.5(2)
O1_a-Cd-N13_a	85.63(9)	N23-C22-C12_a	121.1(2)
O1_a-Cd-N23_a	87.93(9)	N23-C24-C25	109.1(2)
N13_a-Cd-N23_a	105.07(8)	N21-C25-C24	107.3(2)
Cd-O1-C1	131.30(19)	C12-N11-C15	107.3(2)
Cd-N13-C14	140.54(17)	Cd-N13-C12	112.30(15)
C12-N13-C14	106.20(19)	C22-N21-C25	106.6(2)
Cd-N23-C24	143.96(16)	C22-N23-C24	105.6(2)
Cd-N23-C22	110.45(15)		

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C14 H20 Cd N10 O8.

D-H	d(D-H)	d(H··A)	∠DHB	d(D··A)	∠A
O(1)-H(1)	0.84	1.97	160.1	2.775(3)	O(11) ^a
N(11)-H(11)	0.88	1.92	167.3	2.786(3)	O(13) ^b
N(21)-H(21)	0.88	1.95	168.3	2.817(3)	O(12) ^c

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

^a 1-x,1-y,1-z ^b 1-x,-1/2+y,3/2-z ^c x,3/2-y,1/2+z

Rapport cristallographique de la structure du composé [Cd(H₂biim)₂(NO₃)(H₂O)](NO₃)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C12 H14 Cd N10 O7.

Empirical formula	C12 H14 Cd N10 O7
Formula weight	522.73
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P 1
Unit cell dimensions	a = 9.0987(1) Å α = 79.330(1)° b = 13.9017(1) Å β = 88.654(1)° c = 14.8885(1) Å γ = 89.564(1)°
Volume	1850.13(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.877 Mg/m ³
Absorption coefficient	10.042 mm ⁻¹
F(000)	1040
Crystal size	0.44 x 0.27 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.02 to 72.90 deg.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	22290
Independent reflections	11334 [R(int) = 0.042]
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.5200 and 0.2400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11334 / 51 / 1106
Goodness-of-fit on F ²	1.084
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.1144
R indices (all data)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1147
Largest diff. peak and hole	1.232 and -1.279 e/Å ³
Flack x	0.038(6)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C12 H14 Cd N10 O7.

Cd1-O1	2.410 (4)	Cd1-O11	2.381 (6)
Cd2-O2	2.414 (6)	O21-N2	1.232 (8)
Cd1-N131	2.307 (5)	O22-N2	1.236 (8)
Cd1-N132	2.292 (5)	O23-N2	1.238 (8)
Cd1-N133	2.323 (5)	O31-N3	1.231 (8)
Cd1-N134	2.344 (5)	O32-N3	1.250 (9)
Cd2-O21	2.379 (5)	O33-N3	1.235 (8)
Cd2-N234	2.316 (6)	Cd2-N232	2.275 (5)
Cd2-N231	2.338 (6)	Cd2-N233	2.339 (6)
O41-N4	1.166 (10)	Cd3-O31	2.380 (6)
O42-N4	1.182 (10)	Cd3-N332	2.323 (6)
O43-N4	1.200 (12)	Cd3-N333	2.279 (6)
Cd3-N331	2.303 (6)	Cd3-O3	2.377 (6)
N113-C153	1.353 (9)	O51-N5	1.240 (11)
Cd3-N334	2.336 (6)	O52-N5	1.235 (12)
Cd4-N434	2.308 (6)	O53-N5	1.218 (11)
Cd4-N433	2.290 (6)	O61-N6	1.201 (10)
Cd4-O42	2.607 (10)	O62-N6	1.227 (8)
Cd4-N431	2.312 (6)	O63-N6	1.252 (12)
Cd4-O4	2.444 (5)	N111-C121	1.341 (8)
Cd4-N432	2.307 (6)	N111-C151	1.355 (9)
O11-N1	1.242 (8)	N112-C122	1.333 (7)
O12-N1	1.207 (9)	N112-C152	1.366 (9)
O13-N1	1.212 (9)	N113-C123	1.361 (8)
N114-C124	1.353 (7)	N232-C222	1.312 (7)
N114-C154	1.365 (8)	N233-C243	1.360 (9)
N131-C121	1.327 (7)	N233-C223	1.314 (8)
N131-C141	1.373 (8)	N234-C244	1.360 (9)
N132-C142	1.369 (8)	N234-C224	1.314 (8)
N132-C122	1.312 (7)	O81-N8	1.251 (11)
N133-C123	1.319 (7)	O82-N8	1.206 (9)
N133-C143	1.360 (9)	O83-N8	1.257 (11)
N134-C144	1.386 (8)	N134-C124	1.319 (7)
N311-C351	1.372 (9)	N311-C321	1.326 (9)
O71-N7	1.252 (10)	N312-C352	1.368 (9)
O72-N7	1.202 (9)	N312-C322	1.348 (9)
O73-N7	1.215 (10)	N313-C323	1.328 (9)
N211-C221	1.352 (9)	N313-C353	1.362 (9)
N211-C251	1.373 (10)	N314-C354	1.368 (11)
N212-C222	1.350 (7)	N314-C324	1.349 (10)
N212-C252	1.370 (9)	N331-C341	1.385 (9)
N213-C253	1.371 (9)	N331-C321	1.327 (9)
N213-C223	1.340 (8)	N332-C342	1.372 (9)
N214-C224	1.359 (8)	N332-C322	1.323 (9)
N214-C254	1.367 (9)	N333-C343	1.364 (9)
N231-C241	1.378 (9)	N333-C323	1.315 (9)
N231-C221	1.330 (8)	N334-C344	1.365 (9)
N232-C242	1.371 (9)	N334-C324	1.312 (9)
C143-C153	1.378 (10)	C144-C154	1.333 (10)
N411-C421	1.330 (8)	N411-C451	1.370 (9)
N412-C452	1.368 (9)	N412-C422	1.363 (8)
N413-C423	1.330 (8)	N413-C453	1.359 (9)
N414-C424	1.329 (8)	C221-C222	1.442 (8)
N414-C454	1.373 (9)	C223-C224	1.440 (8)
N431-C441	1.381 (9)	C241-C251	1.344 (11)

N431-C421	1.328 (8)	C242-C252	1.340 (10)
N432-C442	1.394 (9)	C243-C253	1.368 (11)
N432-C422	1.312 (8)	C244-C254	1.341 (10)
N433-C443	1.373 (9)	N433-C423	1.325 (8)
N434-C444	1.374 (9)	N434-C424	1.310 (8)
C121-C122	1.461 (8)	C321-C322	1.451 (9)
C123-C124	1.434 (8)	C323-C324	1.475 (9)
C141-C151	1.362 (9)	C341-C351	1.348 (12)
C142-C152	1.355 (10)	C342-C352	1.352 (12)
C343-C353	1.350 (12)	C441-C451	1.352 (10)
C344-C354	1.349 (13)	C442-C452	1.337 (11)
C443-C453	1.331 (10)	C444-C454	1.348 (11)
C421-C422	1.440 (8)	C423-C424	1.470 (8)
O1-Cd1-O11	167.01 (17)	N231-Cd2-N232	74.80 (19)
O1-Cd1-N131	88.46 (17)	N231-Cd2-N233	171.49 (18)
O1-Cd1-N132	81.16 (17)	N331-Cd3-N332	74.5 (2)
O1-Cd1-N133	89.89 (17)	N331-Cd3-N333	175.4 (2)
O1-Cd1-N134	95.09 (16)	N331-Cd3-N334	100.6 (2)
O11-Cd1-N131	104.15 (19)	N332-Cd3-N333	109.4 (2)
O11-Cd1-N132	104.87 (18)	O3-Cd3-N334	88.5 (2)
O11-Cd1-N133	77.35 (19)	N332-Cd3-N334	171.49 (19)
O11-Cd1-N134	79.35 (18)	N333-Cd3-N334	75.2 (2)
N131-Cd1-N132	74.97 (17)	O3-Cd3-O31	162.0 (3)
N131-Cd1-N133	176.42 (17)	O3-Cd3-N331	91.9 (3)
N131-Cd1-N134	102.34 (17)	O3-Cd3-N332	84.8 (2)
N132-Cd1-N133	107.91 (18)	O3-Cd3-N333	86.1 (3)
N132-Cd1-N134	175.38 (16)	O31-Cd3-N333	101.8 (2)
N133-Cd1-N134	74.64 (18)	O31-Cd3-N331	81.3 (2)
N231-Cd2-N234	101.99 (19)	O31-Cd3-N332	77.3 (2)
N232-Cd2-N233	108.40 (19)	O31-Cd3-N334	109.12 (19)
N232-Cd2-N234	175.19 (17)	N431-Cd4-N432	75.1 (2)
N233-Cd2-N234	74.28 (19)	O42-Cd4-N431	105.4 (2)
O2-Cd2-O21	162.6 (2)	O42-Cd4-N432	105.9 (2)
O2-Cd2-N231	87.5 (2)	O42-Cd4-N433	80.8 (2)
O2-Cd2-N232	81.7 (2)	O42-Cd4-N434	77.9 (2)
O2-Cd2-N233	85.2 (2)	N431-Cd4-N433	173.16 (19)
O2-Cd2-N234	94.7 (2)	N431-Cd4-N434	103.28 (19)
O21-Cd2-N231	109.90 (19)	O4-Cd4-N433	79.64 (18)
O21-Cd2-N232	101.94 (17)	N432-Cd4-N433	106.3 (2)
O21-Cd2-N233	77.47 (18)	N432-Cd4-N434	176.17 (18)
O21-Cd2-N234	82.47 (17)	N433-Cd4-N434	74.88 (19)
O4-Cd4-O42	157.8 (2)	Cd1-N131-C121	111.4 (4)
O4-Cd4-N431	93.73 (19)	C121-N131-C141	105.7 (5)
O4-Cd4-N432	89.66 (19)	Cd1-N132-C142	141.4 (4)
O4-Cd4-N434	86.96 (19)	C122-N132-C142	105.5 (5)
Cd1-O11-N1	120.0 (5)	Cd1-N132-C122	112.3 (4)
C123-N133-C143	106.5 (5)	Cd1-N133-C143	143.1 (4)
Cd1-N133-C123	110.1 (4)	Cd1-N134-C124	109.8 (4)
Cd2-O21-N2	126.2 (4)	Cd1-N134-C144	141.8 (4)
C124-N134-C144	105.7 (5)	O21-N2-O22	121.6 (6)
Cd3-O31-N3	125.5 (5)	O21-N2-O23	118.3 (6)
O22-N2-O23	120.1 (6)	Cd4-O42-N4	108.4 (6)
O12-N1-O13	121.4 (7)	O11-N1-O12	119.9 (6)
O11-N1-O13	118.6 (7)	O31-N3-O33	122.3 (6)
C121-N111-C151	107.7 (6)	O32-N3-O33	119.2 (6)
C122-N112-C152	106.8 (5)	O31-N3-O32	118.5 (6)
C123-N113-C153	108.1 (6)	C221-N211-C251	108.5 (6)
C124-N114-C154	107.2 (5)	C222-N212-C252	107.2 (5)

Cd1-N131-C141	142.9(4)	C223-N213-C253	107.1(6)
C224-N214-C254	107.2(6)	Cd3-N331-C321	113.1(4)
Cd2-N231-C241	144.2(5)	Cd3-N331-C341	141.8(5)
C221-N231-C241	105.1(6)	C321-N331-C341	105.2(6)
Cd2-N231-C221	110.4(4)	Cd3-N332-C322	111.1(4)
Cd2-N232-C242	141.3(4)	C322-N332-C342	105.6(6)
Cd2-N232-C222	112.7(4)	Cd3-N332-C342	143.2(5)
C222-N232-C242	105.3(5)	C323-N333-C343	105.1(6)
Cd2-N233-C223	111.1(4)	Cd3-N333-C323	112.8(4)
C223-N233-C243	106.5(6)	Cd3-N333-C343	141.8(5)
Cd2-N233-C243	142.3(5)	Cd3-N334-C324	110.5(4)
Cd2-N234-C244	141.4(5)	C324-N334-C344	105.8(6)
Cd2-N234-C224	111.6(4)	Cd3-N334-C344	143.5(5)
C224-N234-C244	106.8(6)	O51-N5-O53	115.2(8)
O52-N5-O53	122.3(9)	O51-N5-O52	122.4(8)
O41-N4 -O43	116.0(8)	O41-N4-O42	126.0(8)
O42-N4-O43	118.0(8)	O62-N6-O63	119.9(8)
C321-N311-C351	107.5(6)	O61-N6-O63	118.9(7)
C322-N312-C352	107.3(6)	O61-N6-O62	121.2(8)
C323-N313-C353	106.7(6)	C421-N411-C451	107.5(6)
C324-N314-C354	107.3(7)	C422-N412-C452	107.2(6)
C423-N413-C453	106.8(6)	N113-C123-C124	127.1(5)
C424-N414-C454	106.7(6)	N113-C123-N133	110.3(5)
Cd4-N431-C421	110.6(4)	N133-C123-C124	122.6(5)
Cd4-N431-C441	141.8(5)	N114-C124-C123	128.3(5)
C421-N431-C441	105.7(6)	N114-C124-N134	110.5(5)
Cd4-N432-C422	110.4(4)	N134-C124-C123	121.1(5)
C422-N432-C442	106.1(6)	N131-C141-C151	109.1(5)
Cd4-N432-C442	143.3(5)	N132-C142-C152	109.2(6)
C423-N433-C443	105.3(6)	N133-C143-C153	109.6(6)
Cd4-N433-C423	112.5(4)	N134-C144-C154	109.5(6)
Cd4-N433-C443	142.0(5)	N111-C151-C141	106.6(6)
Cd4-N434-C444	142.9(5)	N112-C152-C142	106.5(6)
Cd4-N434-C424	112.1(4)	N113-C153-C143	105.6(6)
C424-N434-C444	104.9(6)	N114-C154-C144	107.0(6)
O71-N7-O73	116.1(7)	O72-N7-O73	123.0(8)
O71-N7-O72	120.8(7)	N111-C121-N131	110.9(5)
N131-C121-C122	120.5(5)	N111-C121-C122	128.6(5)
N132-C122-C121	120.4(5)	N112-C122-C121	127.6(5)
N112-C122-N132	112.0(5)	O82-N8-O83	121.2(8)
O81-N8-O82	122.0(8)	O81-N8-O83	116.8(8)
N211-C221-C222	129.3(6)	N211-C221-N231	110.1(6)
N231-C221-C222	120.5(6)	N232-C222-C221	121.3(5)
N212-C222-N232	111.1(5)	N212-C222-C221	127.6(5)
N233-C223-C224	121.2(5)	N213-C223-C224	127.5(5)
N213-C223-N233	111.3(5)	N311-C321-C322	129.2(6)
N234-C224-C223	121.7(5)	N311-C321-N331	111.6(6)
N214-C224-C223	128.5(5)	N331-C321-C322	119.2(6)
N214-C224-N234	109.8(5)	N312-C322-C321	127.0(7)
N232-C242-C252	110.6(6)	N312-C322-N332	111.0(6)
N233-C243-C253	109.1(6)	N313-C323-N333	112.2(6)
N234-C244-C254	109.8(6)	N333-C323-C324	120.1(6)
N211-C251-C241	105.0(7)	N313-C323-C324	127.7(6)
N212-C252-C242	105.7(6)	N314-C324-N334	111.0(6)
N213-C253-C243	106.0(6)	N314-C324-C323	127.8(7)
N214-C254-C244	106.4(6)	N334-C324-C323	121.3(6)
N331-C341-C351	109.2(7)	N432-C422-C421	122.6(5)
N332-C342-C352	109.9(7)	N412-C422-N432	110.4(5)

N333-C343-C353	109.6 (6)	N413-C423-N433	111.2 (5)
N334-C344-C354	110.1 (7)	N413-C423-C424	128.9 (5)
N311-C351-C341	106.5 (7)	N433-C423-C424	119.9 (5)
N312-C352-C342	106.2 (6)	N414-C424-N434	112.5 (5)
N313-C353-C343	106.4 (7)	N414-C424-C423	127.0 (5)
N314-C354-C344	105.8 (7)	N434-C424-C423	120.5 (5)
N431-C441-C451	108.8 (6)	N432-C442-C454	109.8 (6)
N411-C451-C441	106.8 (6)	N412-C452-C442	107.0 (6)
N413-C453-C443	107.5 (6)	N414-C454-C444	106.1 (6)
N411-C421-C422	128.7 (5)	N431-C421-C422	120.1 (5)
N411-C421-N431	111.3 (5)	N412-C422-C421	127.0 (5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C12 H14 Cd N10 O7.

D-H	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA	...A
O1-H1A	0.82	1.96	2.773 (8)	169.4	O71 #4
O1-H1B	0.82	2.53	3.042 (8)	122.0	O32 #5
O1-H1B	0.82	2.17	2.960 (8)	162.0	O33 #5
O2-H2A	0.82	2.03	2.817 (11)	160.9	O41 #5
O2-H2B	0.82	1.98	2.772 (9)	163.1	O63 #1
O3-H3A	0.82	2.12	2.810 (10)	142.3	O12 #1
O3-H3A	0.82	2.50	3.254 (10)	153.9	O13 #1
O3-H3B	0.82	1.95	2.725 (9)	156.2	O83 #1
O4-H4A	0.82	2.22	2.985 (8)	155.8	O22 #1
O4-H4A	0.82	2.32	3.013 (8)	142.2	O23 #1
O4-H4B	0.82	2.00	2.806 (8)	169.6	O51 #7
N111-H111	0.86	2.09	2.882 (9)	153.3	O62 #1
N112-H112	0.86	2.01	2.810 (9)	155.5	O62 #1
N113-H113	0.86	2.17	2.977 (9)	156.4	O61 #2
N113-H113	0.86	2.28	3.038 (10)	146.8	O63 #2
N114-H114	0.86	2.15	2.962 (8)	158.2	O61 #2
N211-H211	0.86	2.22	3.035 (9)	157.8	O73 #6
N212-H212	0.86	2.28	3.027 (10)	145.6	O71 #6
N212-H212	0.86	2.22	3.029 (9)	156.5	O73 #6
N213-H213	0.86	2.00	2.816 (9)	158.8	O72 #1
N214-H214	0.86	2.13	2.927 (9)	153.0	O72 #1
N311-H311	0.86	2.10	2.897 (11)	153.5	O52 #2
N312-H312	0.86	1.99	2.807 (10)	157.5	O52 #2
N313-H313	0.86	2.25	3.008 (11)	146.7	O51 #1
N313-H313	0.86	2.19	2.994 (10)	155.0	O53 #1
N314-H314	0.86	2.18	2.989 (10)	157.7	O53 #1
N411-H411	0.86	2.16	2.975 (9)	158.7	O81 #1
N412-H412	0.86	2.18	2.984 (9)	155.6	O81 #1
N412-H412	0.86	2.26	3.008 (10)	146.1	O83 #1
N413-H413	0.86	2.02	2.821 (9)	155.6	O82 #6
N414-H414	0.86	2.08	2.878 (9)	154.5	O82 #6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y,z #2 x,y,-1+z #4 -1+x,y,z #5 x,-1+y,z #6 x,y,1+z #7 1+x,y,z

Rapport cristallographique de la structure du composé $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})_3]_2(\text{SiF}_6)(\text{BF}_4)_2$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C36 H36 B2 Cd2 F14 N24 Si.

Empirical formula	C36 H36 B2 Cd2 F14 N24 Si		
Formula weight	1345.42		
Temperature	220(2)K		
Wavelength	1.54178 Å		
Crystal system	Trigonal		
Space group	R-3		
Unit cell dimensions	a = 12.999(2) Å	α = 90°	
	b = 12.999(2) Å	β = 90°	
	c = 34.915(7) Å	γ = 120°	
Volume	5109.3(15)Å ³		
Z	3		
Density (calculated)	1.312 Mg/m ³		
Absorption coefficient	5.897 mm ⁻¹		
F(000)	1998		
Crystal size	0.21 x 0.18 x 0.14 mm		
Theta range for data collection	1.00 to 70.00°		
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -42 ≤ l ≤ 42		
Reflections collected	12665		
Independent reflections	2157 [R _{int} = 0.074]		
Absorption correction	Gaussian		
Max. and min. transmission	0.5125 and 0.3867		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	2157 / 0 / 126		
Goodness-of-fit on F ²	0.774		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0260, wR ₂ = 0.0532		
R indices (all data)	R ₁ = 0.0336, wR ₂ = 0.0543		
Largest diff. peak and hole	0.586 and -0.534 e/Å ³		

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C36 H36 B2 Cd2 F14 N24 Si.

Cd-N(13)	2.301(2)		
Cd-N(13) #1	2.301(2)	N(23) #1-CD-N(23) #2	82.64(8)
Cd-N(13) #2	2.301(2)	N(23) -CD-N(23) #2	82.64(8)
Cd-N(23) #1	2.427(2)	C(12) -N(11) -C(15)	107.8(2)
Cd-N(23)	2.427(2)	N(13) -C(12) -N(11)	110.3(2)
Cd-N(23) #2	2.427(2)	N(13) -C(12) -C(22)	120.9(2)
N(11) -C(12)	1.354(3)	N(11) -C(12) -C(22)	128.9(2)
N(11) -C(15)	1.366(3)	C(12) -N(13) -C(14)	106.2(2)
C(12) -N(13)	1.329(3)	C(12) -N(13) -CD	114.61(17)
C(12) -C(22)	1.442(4)	C(14) -N(13) -CD	139.17(18)
N(13) -C(14)	1.373(3)	C(15) -C(14) -N(13)	109.5(3)
C(14) -C(15)	1.361(4)	C(14) -C(15) -N(11)	106.2(3)
N(21) -C(22)	1.348(3)	C(22) -N(21) -C(25)	107.2(2)
N(21) -C(25)	1.357(3)	N(23) -C(22) -N(21)	111.4(2)
C(22) -N(23)	1.317(3)	N(23) -C(22) -C(12)	120.4(2)
N(23) -C(24)	1.364(3)	N(21) -C(22) -C(12)	128.2(2)
C(24) -C(25)	1.358(4)	C(22) -N(23) -C(24)	105.2(2)
Si-F(1) #3	1.6890(13)	C(22) -N(23) -CD	110.79(18)
Si-F(1) #4	1.6890(13)	C(24) -N(23) -CD	142.28(19)
Si-F(1) #5	1.6890(13)	C(25) -C(24) -N(23)	110.2(3)
Si-F(1)	1.6890(13)	N(21) -C(25) -C(24)	106.0(3)
Si-F(1) #6	1.6891(13)	F(1) #3-Si-F(1) #4	180
Si-F(1) #7	1.6891(13)	F(1) #3-Si-F(1) #5	90.79(7)
B(1) -F(12)	1.372(6)	F(1) #4-Si-F(1) #5	89.21(7)
B(1) -F(11) #3	1.393(2)	F(1) #3-Si-F(1)	90.79(7)
B(1) -F(11) #5	1.393(2)	F(1) #4-Si-F(1)	89.22(7)
B(1) -F(11)	1.393(2)	F(1) #5-Si-F(1)	90.79(7)
		F(1) #3-Si-F(1) #6	89.21(7)
N(13) -CD-N(13) #1	108.69(5)	F(1) #4-Si-F(1) #6	90.79(7)
N(13) -CD-N(13) #2	108.69(5)	F(1) #5-Si-F(1) #6	180
N(13) #1-CD-N(13) #2	108.69(5)	F(1) -Si-F(1) #6	89.22(7)
N(13) -CD-N(23) #1	93.94(7)	F(1) #3-Si-F(1) #7	89.21(7)
N(13) #1-CD-N(23) #1	72.35(7)	F(1) #4-Si-F(1) #7	90.78(7)
N(13) #2-CD-N(23) #1	154.99(8)	F(1) #5-Si-F(1) #7	89.21(7)
N(13) -CD-N(23)	72.35(7)	F(1) -Si-F(1) #7	179.999(1)
N(13) #1-CD-N(23)	154.99(8)	F(1) #6-Si-F(1) #7	90.78(7)
N(13) #2-CD-N(23)	93.94(7)	F(12) -B(1) -F(11) #3	109.6(2)
N(23) #1-CD-N(23)	82.64(8)	F(12) -B(1) -F(11) #5	109.6(2)
N(13) -CD-N(23) #2	154.99(8)	F(11) #3-B(1) -F(11) #5	109.3(2)
N(13) #1-CD-N(23) #2	93.94(7)	F(12) -B(1) -F(11)	109.6(2)
N(13) #2-CD-N(23) #2	72.35(7)	F(11) #3-B(1) -F(11)	109.3(2)
		F(11) #5-B(1) -F(11)	109.3(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -y+1, x-y, z	#2 -x+y+1, -x+1, z	#3 -x+y, -x+1, z
#4 x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3	#5 -y+1, x-y+1, z	
#6 y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3	#7 -x+2/3, -y+4/3, -z+1/3	

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C36 H36 B2 Cd2 F14 N24 Si.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(11)-H(11)	F(1)#1	0.86	2.20	2.959(3)	146.6
N(11)-H(11)	F(11)#1	0.86	2.42	2.957(3)	121.4
N(11)-H(11)	F(11)#8	0.86	2.52	3.015(3)	117.0
N(21)-H(21)	F(1)#1	0.86	2.03	2.838(3)	155.6
N(21)-H(21)	F(1)#9	0.86	2.33	3.023(3)	138.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-y+1, x-y, z$	#2 $-x+y+1, -x+1, z$	#3 $-x+y, -x+1, z$
#4 $x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3$	#5 $-y+1, x-y+1, z$	
#6 $y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3$	#7 $-x+2/3, -y+4/3, -z+1/3$	
#8 $-x+y, -x, z$	#9 $-x+2/3, -y+1/3, -z+1/3$	

Rapport cristallographique de la structure du composé $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C18 H18 Cr N15 O9.

Empirical formula	C18 H18 Cr N15 O9
Formula weight	640.474
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3c
Unit cell dimensions	$a = 17.1741(1) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.1741(1) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 15.9696(1) \text{ Å}$ $\gamma = 120^\circ$
Volume	4079.18(4) Å ³
Z	6
Density (calculated)	1.5643 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.157 mm ⁻¹
F(000)	1962
Crystal size	0.60 x 0.32 x 0.26 mm
Theta range for data collection	5.15 to 72.77°
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21$, $-21 \leq k \leq 21$, $-19 \leq l \leq 17$
Reflections collected	15493
Independent reflections	900 [$R_{\text{int}} = 0.0361$]
Absorption correction	Multi-scan
Max. and min. transmission	0.4990 and 0.2730
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	900 / 0 / 67
Goodness-of-fit on F^2	1.030
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0436$, $wR_2 = 0.1209$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0473$, $wR_2 = 0.1270$
Largest diff. peak and hole	0.331 and -0.217 e/Å ³

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C18 H18 Cr N15 O9.

Cr-N13	2.0292(18)	N11-C12	1.326(3)
Cr-N13_b	2.029(2)	N13-C14	1.374(3)
Cr-N13_c	2.029(2)	N13-C12	1.325(3)
Cr-N13_d	2.029(2)	N11-C15	1.369(4)
Cr-N13_e	2.029(2)	C12-C12_d	1.452(3)
Cr-N13_f	2.0292(18)	C14-C15	1.341(4)
O1-N1	1.221(3)	O2-N1	1.234(4)
N13-Cr-N13_b	93.41(8)	Cr-N13-C14	139.87(17)
N13-Cr-N13_c	93.41(7)	C12-N13-C14	106.42(19)
N13-Cr-N13_d	80.47(7)	N13-Cr-N13_e	93.35(8)
N13-Cr-N13_f	171.14(10)	O1-N1-O2	120.1(2)
N13_b-Cr-N13_c	93.41(9)	O1-N1-O1_a	119.8(3)
N13_b-Cr-N13_d	171.14(9)	O1_a-N1-O2	120.11(19)
N13_b-Cr-N13_e	80.47(9)	N13-C12-C12_d	116.14(18)
N13_b-Cr-N13_f	93.35(9)	N11-C12-N13	110.2(2)
N13_c-Cr-N13_d	93.35(9)	N11-C12-C12_d	133.6(2)
N13_c-Cr-N13_e	171.14(9)	N13-C14-C15	108.7(3)
N13_c-Cr-N13_f	80.47(8)	N11-C15-C14	106.7(2)
N13_d-Cr-N13_e	93.41(8)	N13_d-Cr-N13_f	93.41(8)
N13_e-Cr-N13_f	93.41(9)	C12-N11-C15	107.9(2)
Cr-N13-C12	113.55(14)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

a = y, x, 1/2-z
 b = -y, x-y, z
 c = -x+y, -x, z
 d = y, x, 1/2-z
 e = -x, -x+y, 1/2-z
 f = x-y, -y, 1/2-z

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C18 H18 Cr N15 O9.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N11-H11	O1	0.86	1.91	2.749(4)	166.00

Rapport cristallographique de la structure du composé $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C19 H22 Cr N15 O10.

Empirical formula	C19 H22 Cr N15 O10	
Formula weight	672.52	
Temperature	220(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P42/n	
Unit cell dimensions	$a = 11.895(3) \text{ Å}$ $b = 11.895(3) \text{ Å}$ $c = 19.421(5) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2747.9(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.6256 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.172 mm ⁻¹	
F(000)	1380	
Crystal size	0.48 x 0.42 x 0.16 mm	
Theta range for data collection	4.4 to 70.1°	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	10405	
Independent reflections	2618 [$R_{\text{int}} = 0.076$]	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.5479 and 0.2175	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2618 / 12 / 221	
Goodness-of-fit on F^2	1.078	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.1129$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0607$, $wR_2 = 0.1221$	
Largest diff. peak and hole	0.406 and -0.424 e/Å ³	

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C19 H22 Cr N15 O10.

Cr-N13	2.031(2)	N31-C35	1.345(5)
Cr-N23	2.025(2)	N33-C32	1.332(4)
Cr-N33	2.042(2)	N33-C34	1.368(4)
Cr-N13_c	2.031(2)	Cr-N23_c	2.025(2)
Cr-N33_c	2.042(2)	O1-C1	1.667(7)
C12-C22	1.445(3)	C14-C15	1.360(4)
O11-N1	1.265(4)	C24-C25	1.350(5)
O12-N1	1.250(9)	C32-C32_c	1.436(5)
O12-O12'	0.811(13)	C34-C35	1.360(5)
O12'-N1	1.342(10)	O13-N1	1.203(4)
O21-N2	1.278(5)	O22-N2	1.232(3)
N11-C12	1.333(3)	N11-C15	1.362(4)
N13-C14	1.372(4)	N13-C12	1.332(3)
N21-C22	1.327(3)	N21-C25	1.358(4)
N23-C22	1.330(3)	N23-C24	1.373(3)
N31-C32	1.337(4)		
N13-Cr-N23	80.24(9)	C32-N33-C34	106.8(2)
N13-Cr-N33	91.73(9)	Cr-N33-C32	113.4(2)
N13-Cr-N13_c	96.96(9)	N13-Cr-N23_c	94.97(9)
N13-Cr-N33_c	170.23(9)	N23-Cr-N33	90.88(9)
N13_c-Cr-N23	94.97(9)	N23-Cr-N23_c	172.83(9)
N23-Cr-N33_c	94.62(9)	O11-N1-O12'	110.1(4)
N13_c-Cr-N33	170.23(9)	O12'-N1-O13	125.3(4)
N23_c-Cr-N33	94.62(9)	O12-N1-O13	112.4(5)
N33-Cr-N33_c	79.98(9)	O12-N1-O12'	36.3(6)
N13_c-Cr-N23_c	80.24(9)	O11-N1-O12	124.6(5)
N13_c-Cr-N33_c	91.73(9)	O11-N1-O13	121.0(3)
N23_c-Cr-N33_c	90.88(9)	O21-N2-O22	118.7(2)
O21-N2-O22_b	118.7(2)	O12'-O12-N1	78.1(9)
O22-N2-O22_b	122.6(4)	O12-O12'-N1	65.7(9)
N11-C12-N13	110.0(2)	C12-N11-C15	108.0(2)
N11-C12-C22	134.0(2)	O1-C1-O1_a	166.6(6)
C12-N13-C14	106.9(2)	N13-C12-C22	116.0(2)
Cr-N13-C14	139.16(18)	N13-C14-C15	108.0(3)
Cr-N13-C12	113.50(17)	N11-C15-C14	107.0(3)
C22-N21-C25	107.8(2)	N21-C22-C12	133.8(2)
Cr-N23-C24	139.0(2)	N23-C22-C12	116.1(2)
C22-N23-C24	106.8(2)	N21-C22-N23	110.1(2)
Cr-N23-C22	113.69(17)	N23-C24-C25	107.8(3)
C32-N31-C35	108.2(3)	N21-C25-C24	107.5(3)
Cr-N33-C34	139.11(19)	N31-C32-N33	109.7(3)
N33-C32-C32_c	116.4(3)	N31-C32-C32_c	133.9(3)
N33-C34-C35	108.0(3)	N31-C35-C34	107.3(3)
O1-C1-O1_a	166.6(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

$$a = 1/2-x, 3/2-y, z$$

$$b = 3/2-x, 1/2-y, z$$

$$c = 3/2-x, 3/2-y, z$$

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C19 H22 Cr N15 O10.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N11-H11	O21	0.86	2.05	2.781(3)	142.8
N21-H21	O11 ^a	0.86	1.85	2.695(3)	165.2
N31-H31	O12 ^b	0.86	2.14	2.833(9)	138.0
N31-H31	O12 ^b	0.86	2.02	2.837(8)	159.4
O1-H1	O11 ^c	0.82	2.06	2.840(6)	159.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

a = $1-y, -1/2+x, -1/2+z$

b = $x, y, -1+z$

c = $1/2-y, x, 3/2-z$

Rapport cristallographique de la structure du composé $\text{Cr}(\text{H}_2\text{biim})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C24 H25 Cr N12 O2.

Empirical formula	C24 H25 Cr N12 O2
Formula weight	565.56
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	P-31c
Unit cell dimensions	$a = 11.132(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.132(3)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 12.200(5)$ Å $\gamma = 120^\circ$
Volume	$1309.3(7)$ Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.434 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.996 mm ⁻¹
F(000)	586
Crystal size	0.16 x 0.28 x 0.38 mm
Theta range for data collection	4.6 to 68.9°
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 14$
Reflections collected	1578
Independent reflections	822 [$R_{\text{int}} = 0.022$]
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.300 and 0.528
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	835 / 4 / 66
Goodness-of-fit on F^2	1.001
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0350$, $wR_2 = 0.0979$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0373$, $wR_2 = 0.0993$
Largest diff. peak and hole	0.281 and -0.453 e/Å ³

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C24 H25 Cr N12 O2.

Cr-N13	2.0392 (19)	N13-C14	1.369 (3)
Cr-N13_c	2.040 (2)	N13-C12	1.342 (3)
Cr-N13_d	2.0394 (19)	Cr-N13_e	2.0392 (18)
C12-C12_e	1.448 (3)	Cr-N13_f	2.039 (2)
C14-C15	1.368 (3)	Cr-N13_g	2.040 (2)
C1-C2_h	1.356 (8)	C1-C2	1.356 (8)
N11-C15	1.377 (3)	N11-C12	1.334 (3)
N13-Cr-N13_c	91.90 (7)	C12-N11-C15	104.98 (17)
N13-Cr-N13_d	91.91 (7)	Cr-N13-C12	114.43 (12)
N13-Cr-N13_e	79.67 (6)	Cr-N13-C14	139.77 (15)
N13-Cr-N13_f	97.94 (7)	C12-N13-C14	105.53 (17)
N13-Cr-N13_g	167.21 (6)	N13_c-Cr-N13_d	91.90 (7)
N13_c-Cr-N13_e	167.21 (7)	N11-C12-N13	112.89 (16)
N13_c-Cr-N13_f	79.65 (7)	N11-C12-C12_e	131.41 (18)
N13_c-Cr-N13_g	97.92 (7)	N13-C12-C12_e	115.69 (17)
N13_d-Cr-N13_e	97.94 (6)	N13-C14-C15	107.98 (18)
N13_d-Cr-N13_f	167.19 (8)	N11-C15-C14	108.62 (19)
N13_d-Cr-N13_g	79.65 (7)	N13_e-Cr-N13_f	91.91 (7)
N13_e-Cr-N13_g	91.90 (7)	N13_f-Cr-N13_g	91.90 (7)
C2-C1-C2_h	120.5 (5)	C1-C2-C1_i	119.5 (6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

$$\begin{array}{lll}
 c = 1-y, 1+x-y, z & d = -x+y, 1-x, z & e = 1-y, 1-x, 1/2-z \\
 f = x, 1+x-y, 1/2-z & g = -x+y, y, 1/2-z & h = 1-y, x-y, z \\
 i = 1-x+y, 1-x, z
 \end{array}$$

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C24 H25 Cr N12 O2.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O1-H1A	O1	0.82	1.96	2.758 (3)	180.00 ^r
O1-H1B	N11	0.82	1.96	2.754 (2)	166.10
N11-H11	O1	0.86	1.95	2.754 (2)	156.80

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

$$r = -x, 2-y, 1-z$$

Rapport cristallographique de la structure du composé $\text{Cr}(\text{Hbiim})_3 \cdot 2,6(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O})$

Table 1. Crystal data and structure refinement for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{CrN}_{12}$.

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{CrN}_{12}$
Formula weight	451.42
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/m
Unit cell dimensions	$a = 16.877(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 32.105(5)$ Å $\beta = 108.181(6)^\circ$ $c = 15.983(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$8228(2)$ Å ³
Z	8
Density (calculated)	0.729 Mg/m^3
Absorption coefficient	2.431 mm^{-1}
$F(000)$	1848
Crystal size	$0.26 \times 0.13 \times 0.10 \text{ mm}$
Theta range for data collection	2.75 to 55.20°
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-34 \leq k \leq 34$, $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected	51271
Independent reflections	5280 [$R_{\text{int}} = 0.094$]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.4000
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5280 / 102 / 281
Goodness-of-fit on F^2	0.999
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0822$, $wR_2 = 0.1460$
R indices (all data)	$R_1 = 0.2563$, $wR_2 = 0.2013$
Largest diff. peak and hole	0.195 and -0.380 e/Å^3

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C18 H15 Cr N12.

Cr(1)-N(123)	1.996(7)	C(225)-C(224)	1.399(10)
Cr(1)-N(123)#1	1.996(7)	C(225)-H(225)	0.9400
Cr(1)-N(133)#1	2.026(8)	N(231)-C(232)	1.323(8)
Cr(1)-N(133)	2.026(8)	N(231)-C(235)	1.394(9)
Cr(1)-N(113)	2.043(6)	N(231)-H(231)	0.8700
Cr(1)-N(113)#1	2.043(6)	C(232)-N(233)	1.342(8)
N(111)-C(115)	1.376(9)	C(232)-C(232)#2	1.509(15)
N(111)-C(112)	1.415(9)	C(235)-H(235)	0.9400
N(111)-H(111)	0.8700	C(224)-H(224)	0.9400
C(112)-N(113)	1.368(8)		
C(112)-C(122)	1.437(12)	N(123)-Cr(1)-N(123)#1	93.6(5)
N(113)-C(114)	1.364(8)	N(123)-Cr(1)-N(133)#1	171.0(4)
C(114)-C(115)	1.360(9)	N(123)#1-Cr(1)-N(133)#1	93.9(4)
C(114)-H(114)	0.9400	N(123)-Cr(1)-N(133)	93.9(4)
C(115)-H(115)	0.9400	N(123)#1-Cr(1)-N(133)	171.0(4)
N(121)-C(122)	1.319(9)	N(133)#1-Cr(1)-N(133)	79.1(7)
N(121)-C(125)	1.389(9)	N(123)-Cr(1)-N(113)	79.5(4)
N(121)-H(121)	0.8700	N(123)#1-Cr(1)-N(113)	91.6(4)
C(122)-N(123)	1.315(9)	N(133)#1-Cr(1)-N(113)	95.3(4)
N(123)-C(124)	1.381(9)	N(133)-Cr(1)-N(113)	94.7(3)
C(124)-C(125)	1.363(10)	N(123)-Cr(1)-N(113)#1	91.6(4)
C(124)-H(124)	0.9400	N(123)#1-Cr(1)-N(113)#1	79.5(4)
C(125)-H(125)	0.9400	N(133)#1-Cr(1)-N(113)#1	94.7(3)
N(131)-C(132)	1.335(9)	N(133)-Cr(1)-N(113)#1	95.3(4)
N(131)-C(135)	1.371(9)	N(113)-Cr(1)-N(113)#1	167.1(5)
N(131)-H(131)	0.8700	C(115)-N(111)-C(112)	102.5(8)
C(132)-N(133)	1.321(9)	C(115)-N(111)-H(111)	128.7
C(132)-C(132)#1	1.450(17)	C(112)-N(111)-H(111)	128.7
N(133)-C(134)	1.372(9)	N(113)-C(112)-N(111)	109.5(9)
C(134)-C(135)	1.357(9)	N(113)-C(112)-C(122)	116.4(11)
C(134)-H(134)	0.9400	N(111)-C(112)-C(122)	134.1(12)
C(135)-H(135)	0.9400	C(114)-N(113)-C(112)	108.9(8)
Cr(2)-N(223)	1.980(8)	C(114)-N(113)-Cr(1)	138.6(9)
Cr(2)-N(223)#2	1.980(8)	C(112)-N(113)-Cr(1)	112.3(8)
Cr(2)-N(233)	1.986(6)	C(115)-C(114)-N(113)	105.8(8)
Cr(2)-N(233)#2	1.986(6)	C(115)-C(114)-H(114)	127.1
Cr(2)-N(213)#2	2.061(7)	N(113)-C(114)-H(114)	127.1
Cr(2)-N(213)	2.061(7)	C(114)-C(115)-N(111)	113.2(8)
N(211)-C(212)	1.367(8)	C(114)-C(115)-H(115)	123.4
N(211)-C(215)	1.372(8)	N(111)-C(115)-H(115)	123.4
N(211)-H(211)	0.8700	C(122)-N(121)-C(125)	102.1(8)
C(212)-N(213)	1.305(8)	C(122)-N(121)-H(121)	128.9
C(212)-C(222)	1.314(10)	C(125)-N(121)-H(121)	128.9
N(213)-C(214)	1.362(8)	N(123)-C(122)-N(121)	117.9(8)
C(214)-C(215)	1.363(9)	N(123)-C(122)-C(112)	114.1(12)
C(214)-H(214)	0.9400	N(121)-C(122)-C(112)	127.9(12)
C(215)-H(215)	0.9400	C(122)-N(123)-C(124)	102.4(8)
N(221)-C(222)	1.332(8)	C(122)-N(123)-Cr(1)	117.3(9)
N(221)-C(225)	1.367(9)	C(124)-N(123)-Cr(1)	140.3(9)
N(221)-H(221)	0.8700	C(125)-C(124)-N(123)	109.0(8)
C(222)-N(223)	1.356(9)	C(125)-C(124)-H(124)	125.5
N(223)-C(224)	1.371(10)	N(123)-C(124)-H(124)	125.5
C(234)-C(235)	1.340(10)	C(124)-C(125)-N(121)	108.6(9)
C(234)-N(233)	1.403(9)	C(124)-C(125)-H(125)	125.7
C(234)-H(234)	0.9400	N(121)-C(125)-H(125)	125.7

C(132)-N(131)-C(135)	104.2(8)	C(214)-N(213)-Cr(2)	137.9(8)
C(132)-N(131)-H(131)	127.9	N(213)-C(214)-C(215)	106.9(8)
C(135)-N(131)-H(131)	127.9	N(213)-C(214)-H(214)	126.6
N(133)-C(132)-N(131)	113.4(8)	C(215)-C(214)-H(214)	126.6
N(133)-C(132)-C(132)#1	115.3(8)	C(214)-C(215)-N(211)	107.6(8)
N(131)-C(132)-C(132)#1	131.2(7)	C(214)-C(215)-H(215)	126.2
C(132)-N(133)-C(134)	105.7(8)	N(211)-C(215)-H(215)	126.2
C(132)-N(133)-Cr(1)	115.1(10)	C(222)-N(221)-C(225)	109.1(8)
C(134)-N(133)-Cr(1)	139.2(11)	C(222)-N(221)-H(221)	125.5
C(135)-C(134)-N(133)	107.3(10)	C(225)-N(221)-H(221)	125.5
C(135)-C(134)-H(134)	126.4	C(212)-C(222)-N(221)	131.7(12)
N(133)-C(134)-H(134)	126.4	C(212)-C(222)-N(223)	117.2(11)
C(134)-C(135)-N(131)	109.4(9)	N(221)-C(222)-N(223)	110.8(8)
C(134)-C(135)-H(135)	125.3	C(222)-N(223)-C(224)	105.6(8)
N(131)-C(135)-H(135)	125.3	C(222)-N(223)-Cr(2)	113.0(8)
N(223)-Cr(2)-N(223)#2	169.6(5)	C(224)-N(223)-Cr(2)	141.4(9)
N(223)-Cr(2)-N(233)	92.2(2)	C(235)-C(234)-N(233)	109.7(9)
N(223)#2-Cr(2)-N(233)	95.8(3)	C(235)-C(234)-H(234)	125.1
N(223)-Cr(2)-N(233)#2	95.8(3)	N(233)-C(234)-H(234)	125.1
N(223)#2-Cr(2)-N(233)#2	92.2(3)	N(221)-C(225)-C(224)	105.3(8)
N(233)-Cr(2)-N(233)#2	78.6(5)	N(221)-C(225)-H(225)	127.4
N(223)-Cr(2)-N(213)#2	93.7(3)	C(224)-C(225)-H(225)	127.4
N(223)#2-Cr(2)-N(213)#2	78.9(4)	C(232)-N(231)-C(235)	103.3(7)
N(233)-Cr(2)-N(213)#2	172.4(3)	C(232)-N(231)-H(231)	128.4
N(233)#2-Cr(2)-N(213)#2	96.0(3)	C(235)-N(231)-H(231)	128.4
N(223)-Cr(2)-N(213)	78.9(4)	N(231)-C(232)-N(233)	116.4(7)
N(223)#2-Cr(2)-N(213)	93.7(3)	N(231)-C(232)-C(232)#2	131.5(5)
N(233)-Cr(2)-N(213)	96.0(3)	N(233)-C(232)-C(232)#2	112.0(5)
N(233)#2-Cr(2)-N(213)	172.4(3)	C(232)-N(233)-C(234)	101.7(7)
N(213)#2-Cr(2)-N(213)	89.9(3)	C(232)-N(233)-Cr(2)	118.7(7)
C(212)-N(211)-C(215)	106.9(8)	C(234)-N(233)-Cr(2)	139.6(8)
C(212)-N(211)-H(211)	126.6	C(234)-C(235)-N(231)	108.8(9)
C(215)-N(211)-H(211)	126.6	C(234)-C(235)-H(235)	125.6
N(213)-C(212)-C(222)	119.1(12)	N(231)-C(235)-H(235)	125.6
N(213)-C(212)-N(211)	108.8(7)	N(223)-C(224)-C(225)	109.3(8)
C(222)-C(212)-N(211)	131.8(12)	N(223)-C(224)-H(224)	125.3
C(212)-N(213)-C(214)	109.8(7)	C(225)-C(224)-H(224)	125.3
C(212)-N(213)-Cr(2)	111.3(8)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z #2 -x,y,-z+1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C18 H15 Cr N12.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(221)-H(221)	N(211)#3	0.87	1.97	2.797(11)	158.2
N(211)-H(211)	N(221)#3	0.87	1.94	2.797(11)	167.1
N(231)-H(231)	N(231)#4	0.87	1.84	2.694(14)	165.2
N(131)-H(131)	N(131)#4	0.87	1.88	2.732(16)	164.2
N(121)-H(121)	N(111)#5	0.87	1.82	2.667(11)	164.0
N(111)-H(111)	N(121)#5	0.87	1.82	2.667(11)	165.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z #2 -x,y,-z+1 #3 -x+1/2,-y+1/2,-z+1
 #4 x,-y,z #5 -x+1/2,-y+1/2,-z

Rapport cristallographique de la structure du composé [(Me₂biim)Zn(μ -Me₂biim)₃Zn(Me₂biim)](ClO₄)₄

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₄₀ H₅₀ Cl₄ N₂₀ O₁₆.50 Zn₂.

Empirical formula	C ₄₀ H ₅₀ Cl ₄ N ₂₀ O ₁₆ .50 Zn ₂	
Formula weight	1347.540	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.7575(1) Å	α = 73.382(1)°
	b = 14.3387(1) Å	β = 75.400(1)°
	c = 18.2190(1) Å	γ = 65.465(1)°
Volume	2871.01(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.5588 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.458 mm ⁻¹	
F(000)	1380	
Crystal size	0.36 x 0.31 x 0.14 mm	
Theta range for data collection	2.56 to 72.71°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	34991	
Independent reflections	16986 [R _{int} = 0.097]	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.5000 and 0.2300	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16986 / 9 / 1208	
Goodness-of-fit on F ²	0.720	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0565, wR ₂ = 0.1257	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1221, wR ₂ = 0.1479	
Largest diff. peak and hole	0.715 and -1.306 e/Å ³	

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C40 H50 C14 N20 O16.50 Zn2

Zn1-N23	2.012 (4)	C12"-O21"	1.428 (13)
Zn1-N33	2.019 (4)	C12"-O23"	1.453 (13)
Zn1-N53	2.014 (4)	C12"-O24"	1.434 (12)
Zn1-N73	1.995 (3)	C12"-O22"	1.439 (14)
Zn2-N43	2.024 (3)	C13-O31	1.440 (8)
Zn2-N63	2.018 (4)	C13-O32	1.432 (11)
Zn2-N83	2.011 (4)	C13-O33	1.418 (9)
Zn2-N93	2.010 (4)	C13-O34	1.468 (10)
C11-O12	1.436 (14)	C13'-O33'	1.451 (9)
C11-O13	1.444 (12)	C13'-O34'	1.432 (10)
C11-O14	1.438 (13)	C13'-O31'	1.439 (10)
C11-O11	1.437 (8)	C13'-O32'	1.432 (11)
C11'-O12'	1.436 (11)	C13"-O31"	1.442 (19)
C11'-O13'	1.446 (10)	C13"-O34"	1.438 (15)
C11'-O11'	1.429 (10)	C13"-O32"	1.44 (2)
C11'-O14'	1.441 (10)	C13"-O33"	1.437 (17)
C11"-O13"	1.440 (9)	C14-O41	1.447 (6)
C11"-O12"	1.434 (11)	C14-O42	1.438 (11)
C11"-O14"	1.427 (11)	C14-O43	1.445 (10)
C11"-O11"	1.450 (9)	C14-O44	1.424 (11)
C12-O23	1.430 (10)	C14'-O44'	1.436 (11)
C12-O24	1.458 (13)	C14'-O41'	1.437 (6)
C12-O21	1.445 (11)	C14'-O42'	1.456 (7)
C12-O22	1.420 (8)	C14'-O43'	1.430 (9)
C12'-O22'	1.438 (8)	C14"-O43"	1.442 (19)
C12'-O21'	1.447 (8)	C14"-O44"	1.436 (19)
C12'-O23'	1.427 (13)	C14"-O42"	1.438 (18)
C12'-O24'	1.439 (13)	C14"-O41"	1.441 (12)
N11-C15	1.368 (10)	N63-C62	1.320 (5)
N11-C11	1.452 (9)	N63-C64	1.369 (5)
N11-C12	1.342 (8)	N71-C75	1.364 (6)
N13-C12	1.289 (7)	N71-C71	1.467 (6)
N13-C14	1.346 (9)	N71-C72	1.344 (5)
N21-C21	1.462 (8)	N73-C74	1.365 (5)
N21-C22	1.352 (6)	N73-C72	1.333 (5)
N21-C25	1.388 (9)	N81-C85	1.354 (7)
N23-C22	1.315 (6)	N81-C81	1.478 (7)
N23-C24	1.371 (7)	N81-C82	1.345 (6)
N31-C31	1.480 (7)	N83-C82	1.328 (5)
N31-C32	1.349 (6)	N83-C84	1.373 (6)
N31-C35	1.365 (7)	N91-C92	1.349 (6)
N33-C32	1.320 (5)	N91-C91	1.475 (7)
N33-C34	1.379 (7)	N91-C95	1.358 (8)
N41-C41	1.470 (7)	N93-C94	1.370 (7)
N41-C42	1.358 (5)	N93-C92	1.316 (6)
N41-C45	1.351 (8)	N101-C105	1.365 (7)
N43-C42	1.325 (5)	N101-C101	1.475 (7)
N43-C44	1.372 (5)	N101-C102	1.356 (5)
N51-C52	1.345 (5)	N103-C102	1.321 (6)
N51-C51	1.465 (7)	N103-C104	1.362 (7)
N51-C55	1.371 (6)	C12-C22	1.473 (8)
N53-C54	1.374 (5)	C14-C15	1.329 (13)
N53-C52	1.333 (6)	C24-C25	1.329 (8)
N61-C61	1.449 (7)	C32-C42	1.450 (6)
N61-C62	1.356 (6)	C34-C35	1.331 (8)
N61-C65	1.365 (5)	C44-C45	1.333 (7)

C52-C62	1.458 (5)	C54-C55	1.327 (8)
C64-C65	1.345 (7)	C72-C82	1.464 (6)
C74-C75	1.345 (6)	C84-C85	1.350 (7)
C92-C102	1.451 (6)	C94-C95	1.346 (8)
C104-C105	1.370 (7)		
N23-Zn1-N33	104.71 (17)	O12"-C11"-O14"	111.8 (6)
N23-Zn1-N53	103.29 (14)	O13"-C11"-O14"	109.2 (6)
N23-Zn1-N73	120.35 (13)	O21-C12-O22	111.1 (9)
N33-Zn1-N53	112.87 (14)	O21-C12-O23	111.7 (7)
N33-Zn1-N73	105.75 (14)	O21-C12-O24	105.5 (8)
N53-Zn1-N73	109.98 (15)	O22-C12-O23	112.6 (8)
N43-Zn2-N63	112.99 (14)	O22-C12-O24	109.5 (9)
N43-Zn2-N83	111.50 (15)	O23-C12-O24	106.1 (7)
N43-Zn2-N93	105.12 (13)	O21'-C12'-O22'	105.9 (7)
N63-Zn2-N83	105.20 (14)	O21'-C12'-O23'	111.9 (10)
N63-Zn2-N93	99.81 (15)	O21'-C12'-O24'	109.0 (9)
N83-Zn2-N93	121.84 (14)	O22'-C12'-O23'	109.9 (8)
O11-C11-O14	109.9 (9)	O22'-C12'-O24'	109.0 (7)
O11-C11-O12	111.6 (8)	O23'-C12'-O24'	111.0 (8)
O11-C11-O13	108.7 (9)	O21"-C12"-O22"	112.2 (10)
O13-C11-O14	109.8 (11)	O22"-C12"-O23"	106.2 (8)
O12-C11-O13	108.9 (9)	O21"-C12"-O23"	107.9 (8)
O12-C11-O14	107.9 (10)	O21"-C12"-O24"	110.6 (8)
O11'-C11'-O12'	111.5 (7)	O22"-C12"-O24"	110.5 (8)
O12'-C11'-O13'	108.2 (7)	O23"-C12"-O24"	109.2 (8)
O11'-C11'-O13'	107.4 (6)	O31-C13-O33	110.4 (6)
O11'-C11'-O14'	111.8 (7)	O31-C13-O32	110.8 (5)
O12'-C11'-O14'	109.9 (6)	O32-C13-O34	106.6 (6)
O13'-C11'-O14'	108.0 (6)	O31-C13-O34	107.3 (5)
O12"-C11"-O13"	108.9 (6)	O32-C13-O33	112.4 (5)
O11"-C11"-O12"	108.3 (6)	O33-C13-O34	109.1 (5)
O11"-C11"-O13"	107.1 (6)	O33'-C13'-O34'	110.4 (6)
O11"-C11"-O14"	111.4 (6)	O31'-C13'-O32'	111.8 (7)
O31'-C13'-O33'	105.7 (6)	C11-N11-C15	127.0 (7)
O31'-C13'-O34'	110.4 (6)	C11-N11-C12	128.1 (7)
O32'-C13'-O33'	108.4 (5)	C12-N11-C15	104.9 (5)
O32'-C13'-O34'	110.0 (6)	C12-N13-C14	106.0 (6)
O32"-C13"-O33"	109.2 (13)	C22-N21-C25	107.0 (4)
O32"-C13"-O34"	109.9 (14)	C21-N21-C22	126.6 (6)
O33"-C13"-O34"	110.3 (13)	C21-N21-C25	126.2 (5)
O31"-C13"-O32"	108.7 (13)	Zn1-N23-C22	128.2 (4)
O31"-C13"-O34"	109.4 (12)	Zn1-N23-C24	124.8 (3)
O31"-C13"-O33"	109.3 (12)	C22-N23-C24	106.5 (4)
O41-C14-O42	108.1 (7)	C31-N31-C32	127.1 (4)
O41-C14-O43	108.6 (7)	C31-N31-C35	126.3 (4)
O41-C14-O44	109.3 (7)	C32-N31-C35	106.6 (4)
O42-C14-O43	108.5 (7)	Zn1-N33-C32	130.7 (3)
O42-C14-O44	112.3 (7)	Zn1-N33-C34	122.8 (3)
O43-C14-O44	110.0 (7)	C32-N33-C34	106.3 (4)
O41'-C14'-O43'	109.4 (6)	C41-N41-C42	125.9 (4)
O42'-C14'-O44'	106.7 (7)	C42-N41-C45	107.2 (4)
O41'-C14'-O44'	112.4 (7)	C41-N41-C45	126.9 (4)
O42'-C14'-O43'	109.2 (6)	Zn2-N43-C44	121.3 (3)
O41'-C14'-O42'	109.0 (5)	Zn2-N43-C42	131.6 (3)
O43'-C14'-O44'	110.1 (6)	C42-N43-C44	107.2 (3)
O41"-C14"-O43"	109.6 (14)	C51-N51-C52	127.4 (4)
O41"-C14"-O44"	109.6 (13)	C52-N51-C55	106.7 (4)
O42"-C14"-O43"	108.9 (12)	C51-N51-C55	125.8 (4)
O42"-C14"-O44"	109.5 (12)	C52-N53-C54	105.9 (4)

O43"-C14"-O44"	110.1 (13)	Zn1-N53-C52	131.3 (3)
O41"-C14"-O42"	109.2 (13)	Zn1-N53-C54	122.8 (3)
C61-N61-C65	125.5 (4)	N13-C12-C22	124.6 (5)
C61-N61-C62	127.2 (4)	N11-C12-N13	112.3 (5)
C62-N61-C65	107.3 (4)	N11-C12-C22	123.1 (5)
Zn2-N63-C64	122.9 (3)	N13-C14-C15	109.7 (7)
Zn2-N63-C62	130.3 (3)	N11-C15-C14	107.1 (7)
C62-N63-C64	106.7 (4)	N23-C22-C12	127.3 (4)
C71-N71-C75	124.4 (4)	N21-C22-N23	110.2 (5)
C72-N71-C75	108.1 (4)	N21-C22-C12	122.4 (4)
C71-N71-C72	127.3 (4)	N23-C24-C25	110.2 (5)
Zn1-N73-C74	121.9 (3)	N21-C25-C24	106.1 (5)
C72-N73-C74	106.6 (3)	N31-C32-N33	110.5 (4)
Zn1-N73-C72	131.4 (3)	N31-C32-C42	124.6 (4)
C82-N81-C85	107.9 (4)	N33-C32-C42	124.7 (4)
C81-N81-C85	125.0 (5)	N33-C34-C35	108.7 (5)
C81-N81-C82	127.1 (4)	N31-C35-C34	107.9 (5)
Zn2-N83-C84	122.6 (3)	N43-C42-C32	125.6 (3)
Zn2-N83-C82	130.6 (3)	N41-C42-C32	125.2 (4)
C82-N83-C84	106.6 (4)	N41-C42-N43	109.2 (4)
C91-N91-C95	125.0 (5)	N43-C44-C45	108.2 (5)
C91-N91-C92	127.3 (4)	N41-C45-C44	108.3 (4)
C92-N91-C95	107.3 (4)	N53-C52-C62	124.4 (4)
Zn2-N93-C92	127.7 (3)	N51-C52-N53	110.3 (3)
Zn2-N93-C94	126.1 (3)	N51-C52-C62	125.2 (4)
C92-N93-C94	106.1 (4)	N53-C54-C55	109.4 (4)
C101-N101-C102	127.2 (4)	N51-C55-C54	107.6 (4)
C101-N101-C105	125.1 (4)	N61-C62-N63	109.9 (3)
C102-N101-C105	107.6 (4)	N63-C62-C52	124.9 (4)
C102-N103-C104	105.9 (4)	N61-C62-C52	125.2 (4)
N63-C64-C65	109.3 (3)	N61-C65-C64	106.8 (4)
N73-C72-C82	127.5 (3)	N71-C72-C82	123.1 (3)
N71-C72-N73	109.5 (4)	N73-C74-C75	109.4 (4)
N71-C7-C74	106.5 (4)	N81-C82-N83	109.8 (4)
N81-C82-C72	123.9 (4)	N83-C82-C72	126.3 (4)
N83-C84-C85	108.5 (4)	N81-C85-C84	107.2 (5)
N91-C92-N93	110.6 (4)	N91-C92-C102	124.7 (4)
N93-C92-C102	124.8 (4)	N93-C94-C95	109.3 (5)
N91-C95-C94	106.8 (5)	N101-C102-N103	110.9 (4)
N101-C102-C92	125.7 (4)	N103-C102-C92	123.2 (3)
N103-C104-C105	110.2 (5)	N101-C105-C104	105.4 (5)

Rapport cristallographique de la structure du composé $[\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}] (\text{NO}_3)_4$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C24 H30 Cd2 N16 O12.

Empirical formula	C24 H30 Cd2 N16 O12
Formula weight	959.44
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 27.2842(6) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 30.5986(7) \text{ Å}$ $\beta = 123.143(2)^\circ$ $c = 20.6720(6) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	14450.4(7) Å ³
Z	16
Density (calculated)	1.764 Mg/m ³
Absorption coefficient	10.142 mm ⁻¹
F(000)	7648
Crystal size	0.35 x 0.24 x 0.14 mm
Theta range for data collection	2.4 to 72.9°
Index ranges	$-33 \leq h \leq 33$, $-37 \leq k \leq 37$, $-23 \leq l \leq 25$
Reflections collected	86386
Independent reflections	14294 [$R_{\text{int}} = 0.074$]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.1521 and 0.4167
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	14294 / 584 / 1065
Goodness-of-fit on F^2	0.951
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0522$, $wR_2 = 0.1271$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0869$, $wR_2 = 0.1399$
Largest diff. peak and hole	1.35 and -0.93 e/Å ³

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C24 H30 Cd2 N16 O12.

Cd1-O31	2.487 (5)	Cd4-O72'	2.491 (17)
Cd1-O32	2.487 (5)	Cd4-O83'	2.48 (2)
Cd1-O42	2.415 (5)	Cd4-O82	2.470 (11)
Cd1-N13	2.316 (6)	Cd4-N83	2.266 (6)
Cd1-N33	2.256 (6)	Cd4-N103	2.299 (5)
Cd1-N53	2.317 (5)	Cd4-N123	2.290 (6)
Cd2-O21	2.347 (7)	O11-N1	1.206 (17)
Cd2-O22	2.533 (12)	O11'-N1'	1.21 (3)
Cd2-N23	2.277 (6)	O11''-N1''	1.22 (4)
Cd2-N43	2.325 (6)	O12-N1	1.25 (3)
Cd2-N63	2.275 (6)	O12'-N1'	1.26 (2)
Cd2-O11	2.443 (13)	O12''-N1''	1.25 (4)
Cd2-O11'	2.383 (17)	O13-N1	1.214 (18)
Cd2-O11''	2.72 (3)	O13'-N1'	1.224 (18)
Cd2-O12'	2.333 (15)	O13''-N1''	1.22 (3)
Cd2-O12''	2.35 (3)	O21-N2	1.217 (14)
Cd2-O22'	2.32 (3)	O21'-N2'	1.21 (3)
Cd2-N1'	2.726 (13)	O22-N2	1.241 (18)
Cd3-N73	2.372 (6)	O22'-N2'	1.25 (3)
Cd3-N93	2.291 (6)	O23-N2	1.222 (11)
Cd3-N113	2.251 (5)	O23'-N2'	1.22 (4)
Cd3-O52	2.351 (4)	O31-N3	1.217 (9)
Cd3-O61	2.448 (7)	O32-N3	1.257 (8)
Cd3-O51	2.592 (5)	O33-N3	1.219 (7)
Cd3-O62	2.652 (5)	O41-N4	1.211 (12)
Cd4-O71	2.517 (9)	O42-N4	1.259 (11)
Cd4-O81	2.424 (12)	O43-N4	1.231 (7)
Cd4-O71'	2.343 (13)	O51-N5	1.230 (8)
O52-N5	1.249 (8)	N31-C31	1.457 (11)
O53-N5	1.230 (6)	N31-C32	1.365 (9)
O61-N6	1.183 (9)	N33-C34	1.367 (10)
O62-N6	1.262 (9)	N33-C32	1.329 (8)
O63-N6	1.210 (7)	N41-C45	1.366 (9)
O71-N7	1.210 (15)	N41-C41	1.455 (10)
O71'-N7'	1.21 (2)	N41-C42	1.354 (8)
O72-N7	1.255 (17)	N43-C42	1.335 (9)
O72'-N7'	1.25 (3)	N43-C44	1.387 (8)
O73-N7	1.221 (13)	N51-C52	1.358 (7)
O73'-N7'	1.228 (18)	N51-C51	1.488 (9)
O81-N8	1.21 (2)	N51-C55	1.343 (9)
O81'-N8'	1.21 (4)	N53-C54	1.365 (7)
O82-N8	1.247 (14)	N53-C52	1.327 (7)
O82'-N8'	1.25 (3)	N61-C61	1.451 (10)
O83-N8	1.233 (15)	N61-C65	1.356 (9)
O83'-N8'	1.22 (3)	N61-C62	1.340 (9)
N11-C15	1.362 (12)	N63-C64	1.376 (10)
N11-C12	1.342 (11)	N63-C62	1.322 (8)
N11-C11	1.465 (10)	N71-C71	1.453 (10)
N13-C14	1.386 (11)	N71-C72	1.352 (8)
N13-C12	1.313 (9)	N71-C75	1.373 (9)
N21-C22	1.349 (11)	N73-C74	1.380 (7)
N21-C25	1.358 (14)	N73-C72	1.334 (8)
N21-C21	1.475 (11)	N81-C85	1.367 (9)
N23-C24	1.376 (11)	N81-C81	1.466 (11)
N23-C22	1.319 (9)	N81-C82	1.349 (9)
N31-C35	1.353 (11)	N83-C84	1.382 (10)

N83-C82	1.333(8)	C54-C55	1.336(9)
N91-C95	1.367(9)	C64-C65	1.326(12)
N91-C91	1.456(9)	N91-C92	1.352(9)
N93-C92	1.344(7)	N93-C94	1.372(9)
N101-C101	1.477(9)	N101-C102	1.349(7)
N101-C105	1.378(9)	N103-C104	1.366(8)
N103-C102	1.332(8)	N111-C111	1.483(9)
N111-C115	1.370(13)	N111-C112	1.373(10)
N113-C114	1.387(11)	N113-C112	1.327(8)
N121-C121	1.483(11)	N121-C125	1.346(14)
N121-C122	1.364(12)	N123-C124	1.384(11)
N123-C122	1.313(9)	C12-C22	1.433(12)
C14-C15	1.336(12)	C24-C25	1.366(13)
C32-C42	1.442(9)	C34-C35	1.349(12)
C44-C45	1.349(11)	C52-C62	1.445(8)
C72-C82	1.447(9)	C74-C75	1.334(10)
C84-C85	1.335(12)	C92-C102	1.454(8)
C94-C95	1.349(10)	C104-C105	1.366(10)
C112-C122	1.455(12)	C114-C115	1.370(13)
C124-C125	1.328(14)		
O31-Cd1-O32	49.8(2)	O12"-Cd2-N23	100.1(7)
O31-Cd1-O42	93.39(18)	O22'-Cd2-N23	172.1(8)
O31-Cd1-N13	84.95(18)	N1'-Cd2-N23	81.0(4)
O31-Cd1-N33	86.80(19)	N43-Cd2-N63	104.5(2)
O31-Cd1-N53	169.45(18)	O11-Cd2-N43	173.2(4)
O32-Cd1-O42	71.09(18)	O11'-Cd2-N43	159.1(5)
O32-Cd1-N13	79.72(18)	O11"-Cd2-N43	123.5(8)
O32-Cd1-N33	136.63(19)	O12'-Cd2-N43	105.9(4)
O32-Cd1-N53	119.69(18)	O12"-Cd2-N43	158.4(7)
O42-Cd1-N13	142.5(2)	O22'-Cd2-N43	81.3(6)
O42-Cd1-N33	119.1(2)	N1'-Cd2-N43	133.1(4)
O42-Cd1-N53	80.49(17)	O11-Cd2-N63	79.2(4)
N13-Cd1-N33	98.2(2)	O11'-Cd2-N63	96.4(5)
N13-Cd1-N53	94.66(16)	O11"-Cd2-N63	131.9(8)
N33-Cd1-N53	103.68(18)	O12'-Cd2-N63	147.9(4)
O21-Cd2-O22	50.7(4)	O12"-Cd2-N63	87.3(8)
O21-Cd2-N23	122.3(3)	O22'-Cd2-N63	85.3(7)
O21-Cd2-N43	82.6(3)	N1'-Cd2-N63	122.0(4)
O21-Cd2-N63	134.1(3)	O11'-Cd2-O12'	53.6(6)
O22-Cd2-N23	171.0(3)	O11'-Cd2-O22'	100.8(7)
O22-Cd2-N43	89.8(3)	O11'-Cd2-N1'	26.2(6)
O22-Cd2-N63	83.7(3)	O11"-Cd2-O12"	48.5(11)
N23-Cd2-N43	94.9(2)	O12'-Cd2-O22'	89.5(7)
N23-Cd2-N63	102.5(2)	O12'-Cd2-N1'	27.4(5)
O11-Cd2-N23	89.7(4)	O22'-Cd2-N1'	96.4(7)
O11'-Cd2-N23	80.3(5)	O61-Cd3-N73	167.09(2)
O11"-Cd2-N23	73.4(10)	O61-Cd3-N93	81.8(2)
O12'-Cd2-N23	84.8(4)	O61-Cd3-N113	98.9(2)
O51-Cd3-O52	50.75(19)	O81-Cd4-N103	80.8(3)
O51-Cd3-O61	95.9(2)	O71'-Cd4-O72'	52.0(6)
O51-Cd3-O62	69.15(18)	O71'-Cd4-O83'	91.7(6)
O51-Cd3-N73	75.69(17)	O82-Cd4-N123	86.7(3)
O51-Cd3-N93	148.87(16)	N83-Cd4-N103	100.7(2)
O51-Cd3-N113	108.39(19)	N83-Cd4-N123	102.1(2)
O52-Cd3-O61	80.8(2)	O71'-Cd4-N83	133.8(4)
O52-Cd3-O62	92.72(18)	O72'-Cd4-N83	82.0(5)
O52-Cd3-N73	86.27(18)	O83'-Cd4-N83	77.4(6)
O52-Cd3-N93	98.54(18)	N103-Cd4-N123	100.2(2)
O52-Cd3-N113	158.6(2)	O71'-Cd4-N103	123.1(4)

O61-Cd3-O62	46.8(2)	O72'-Cd4-N103	166.4(4)
N73-Cd3-N113	93.07(19)	O83'-Cd4-N103	84.7(6)
N93-Cd3-N113	102.62(19)	O71'-Cd4-N123	85.1(4)
O62-Cd3-N113	72.63(19)	O72'-Cd4-N123	92.2(5)
O62-Cd3-N73	134.7(2)	O83'-Cd4-N123	175.0(6)
O62-Cd3-N93	124.58(19)	O72'-Cd4-O83'	82.8(7)
N73-Cd3-N93	100.25(19)	Cd2-O11-N1	124.1(13)
O82-Cd4-N103	84.7(3)	Cd2-O11'-N1'	93.0(12)
O81-Cd4-N123	137.9(4)	Cd2-O11"-N1"	87(2)
O82-Cd4-N83	168.6(3)	Cd2-O12'-N1'	94.0(11)
O71-Cd4-O81	95.9(4)	Cd2-O12"-N1"	104(2)
O71-Cd4-O82	83.8(3)	Cd2-O21-N2	100.8(7)
O71-Cd4-N83	91.6(3)	Cd2-O22-N2	90.9(8)
O71-Cd4-N103	167.3(3)	Cd2-O22'-N2'	120.4(17)
O71-Cd4-N123	74.0(3)	Cd1-O31-N3	97.6(4)
O81-Cd4-O82	51.3(4)	Cd1-O32-N3	96.5(4)
O81-Cd4-N83	119.3(4)	Cd1-O42-N4	105.4(4)
Cd3-O51-N5	89.8(4)	O31-N3-O32	115.8(5)
Cd3-O52-N5	101.0(3)	O32-N3-O33	120.9(6)
Cd3-O61-N6	106.2(6)	O31-N3-O33	123.3(6)
Cd3-O62-N6	93.3(4)	O41-N4-O43	121.9(9)
Cd4-O71-N7	104.9(7)	O42-N4-O43	120.1(7)
Cd4-O71'-N7'	98.3(11)	O41-N4-O42	117.9(7)
Cd4-O72'-N7'	90.0(12)	C12-N11-C15	107.7(7)
Cd4-O81-N8	96.2(8)	C11-N11-C12	126.5(7)
Cd4-O82-N8	92.9(9)	C11-N11-C15	125.7(7)
Cd4-O83'-N8'	103.5(19)	Cd1-N13-C12	132.3(5)
O12-N1-O13	121.3(14)	C12-N13-C14	105.3(6)
O11-N1-O13	122.5(16)	Cd1-N13-C14	122.4(5)
O11-N1-O12	116.2(15)	C22-N21-C25	108.6(7)
O12'-N1'-O13'	118.6(18)	C21-N21-C25	127.4(9)
Cd2-N1'-O11'	60.8(10)	C21-N21-C22	124.1(9)
O11'-N1'-O12'	119.4(15)	Cd2-N23-C24	122.7(5)
O11'-N1'-O13'	121.7(18)	C22-N23-C24	106.7(7)
Cd2-N1'-O12'	58.7(8)	Cd2-N23-C22	130.6(5)
Cd2-N1'-O13'	176.1(15)	C31-N31-C32	126.2(6)
O11"-N1"-O13"	124(3)	C32-N31-C35	107.7(6)
O11"-N1"-O12"	117(3)	C31-N31-C35	125.9(7)
O12"-N1"-O13"	119(3)	C32-N33-C34	106.1(6)
O21-N2-O23	120.7(13)	Cd1-N33-C34	121.3(4)
O22-N2-O23	122.3(13)	Cd1-N33-C32	132.5(4)
O21-N2-O22	116.8(8)	C41-N41-C45	126.4(6)
O21'-N2'-O22'	118(2)	C42-N41-C45	106.4(6)
O22'-N2'-O23'	120(3)	C41-N41-C42	127.1(6)
O21'-N2'-O23'	122(2)	Cd2-N43 -C44	119.9(5)
C42-N43-C44	106.4(6)	O82-N8-O83	117.1(14)
Cd2-N43-C42	133.6(4)	O81'-N8'-O82'	117(2)
C51-N51-C52	125.7(5)	O81'-N8'-O83'	123(2)
C52-N51-C55	108.5(5)	O82'-N8'-O83'	119(2)
C51-N51-C55	125.7(5)	C71-N71-C72	126.6(6)
C52-N53-C54	106.9(4)	C72-N71-C75	107.8(6)
Cd1-N53-C52	134.4(3)	C71-N71-C75	125.3(6)
Cd1-N53-C54	118.3(4)	Cd3-N73-C72	135.7(4)
C61-N61-C62	126.6(6)	Cd3-N73-C74	118.7(4)
C62-N61-C65	107.8(6)	C72-N73-C74	105.5(5)
C61-N61-C65	125.6(7)	C81-N81-C82	127.4(6)
Cd2-N63-C64	123.7(4)	C82-N81-C85	108.0(6)
C62-N63-C64	105.9(6)	C81-N81-C85	124.6(7)
Cd2-N63-C62	130.4(5)	Cd4-N83-C82	133.2(5)

O52-N5-O53	120.1 (6)	C82-N83-C84	104.4 (6)
O51-N5-O52	118.4 (5)	Cd4-N83-C84	122.4 (4)
O51-N5-O53	121.5 (6)	C91-N91-C92	127.5 (6)
O62-N6-O63	117.5 (6)	C91-N91-C95	125.8 (7)
O61-N6-O62	112.4 (6)	C92-N91-C95	106.6 (6)
O61-N6-O63	128.9 (7)	C92-N93-C94	105.4 (5)
O71-N7-O72	117.7 (11)	Cd3-N93 -C94	121.9 (4)
O71-N7-O73	121.1 (12)	C102-N101-C105	107.8 (5)
O71'-N7'-O73'	123.3 (19)	C101-N101-C105	125.3 (5)
O71'-N7'-O72'	119.0 (14)	C101-N101-C102	126.9 (6)
O72'-N7'-O73'	117.1 (19)	Cd4-N103-C102	131.4 (4)
O81-N8-O82	119.1 (11)	Cd4-N103-C104	122.5 (5)
O81-N8-O83	123.4 (12)	C102-N103-C104	105.9 (5)
C112-N111-C115	106.6 (6)	N41-C42-C32	121.5 (6)
C111-N111-C115	127.8 (8)	N43-C42-C32	127.9 (5)
C111-N111-C112	125.5 (8)	N43-C44-C45	107.9 (6)
Cd3-N113-C112	133.5 (5)	N41-C45-C44	108.7 (6)
Cd3-N113-C114	118.7 (5)	N51-C52-C62	121.6 (5)
C112-N113-C114	107.6 (6)	N53-C52-C62	130.0 (5)
C122-N121-C125	107.0 (7)	N51-C52-N53	108.4 (5)
C121-N121-C125	129.0 (9)	N53-C54-C55	109.3 (5)
C121-N121-C122	123.8 (8)	N51-C55-C54	107.0 (5)
C122-N123-C124	105.8 (6)	N61-C62-N63	109.9 (5)
Cd4-N123-C124	122.4 (5)	N61-C62-C52	123.4 (5)
Cd4-N123-C122	131.5 (6)	N63-C62-C52	126.4 (6)
N11-C12-C22	121.9 (7)	N63-C64-C65	109.3 (6)
N13-C12-C22	127.2 (7)	N61-C65-C64	107.1 (7)
N11-C12-N13	110.9 (7)	N13-C14-C15	109.7 (8)
N11-C15-C14	106.3 (8)	N21-C22-N23	109.9 (7)
N21-C22-C12	123.2 (6)	N23-C22-C12	126.7 (7)
N23-C24-C25	108.9 (8)	N21-C25-C24	105.9 (9)
N31-C32-C42	123.1 (6)	N33-C32-C42	126.9 (6)
N31-C32-N33	109.6 (6)	N33-C34-C35	109.8 (6)
N31-C35-C34	106.7 (7)	N41-C42-N43	110.6 (6)
N71-C72-N73	110.1 (5)	N71-C72-C82	121.4 (6)
N73-C72-C82	128.5 (5)	N73-C74-C75	110.4 (6)
N71-C75-C74	106.3 (6)	N81-C82-N83	110.6 (6)
N83-C82-C72	126.4 (6)	N81-C82-C72	122.8 (6)
N83-C84-C85	111.2 (6)	N81-C85-C84	105.7 (7)
N91-C92-C102	122.3 (5)	N91-C92-N93	110.9 (5)
N93-C92-C102	126.8 (6)	N93-C94-C95	109.6 (6)
N91-C95-C94	107.6 (7)	N101-C102-C92	122.2 (5)
N103-C102-C92	127.1 (5)	N101-C102-N103	110.7 (5)
N103-C104-C105	110.2 (6)	N101-C105-C104	105.5 (5)
N111-C112-N113	110.1 (7)	N111-C112-C122	122.5 (6)
N113-C112-C122	127.4 (6)	N113-C114-C115	107.4 (8)
N111-C115-C114	108.2 (9)	N121-C122-C112	123.1 (6)
N121-C122-N123	110.2 (7)	N123-C122-C112	126.5 (7)
N123-C124-C125	109.2 (8)	N121-C125-C124	107.8 (10)

Rapport cristallographique de la structure du composé $[\text{Cd}_3(\text{Me}_2\text{biim})_8(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C64 H84 Cd3 Cl6 N32 O26.

Empirical formula	C64 H84 Cd3 Cl6 N32 O26		
Formula weight	2267.53		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	1.54178 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P21/c		
Unit cell dimensions	$a = 27.692(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 13.791(4)$ Å	$\beta = 108.48(8)^\circ$	
	$c = 24.739(1)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volume	$8961(5)$ Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.681 Mg/m ³		
Absorption coefficient	8.088 mm ⁻¹		
F(000)	4584		
Crystal size	$0.26 \times 0.21 \times 0.10$ mm		
Theta range for data collection	1.68 to 70.08°		
Index ranges	$-33 \leq h \leq 31$, $-16 \leq k \leq 16$, $-30 \leq l \leq 30$		
Reflections collected	67269		
Independent reflections	16986 [$R_{\text{int}} = 0.097$]		
Absorption correction	Integration		
Max. and min. transmission	0.5000 and 0.2300		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	16986 / 9 / 1208		
Goodness-of-fit on F^2	0.720		
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0565$, $wR_2 = 0.1257$		
R indices (all data)	$R_1 = 0.1221$, $wR_2 = 0.1479$		
Largest diff. peak and hole	0.715 and -1.306 e/Å ³		

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C64 H84 Cd3 C16 N32 O26

Cd(1)-N(33)	2.245(6)	C(64)-C(65)	1.349(10)
Cd(1)-N(73)	2.286(6)	N(71)-C(72)	1.358(9)
Cd(1)-N(53)	2.315(6)	N(71)-C(75)	1.371(9)
Cd(1)-N(13)	2.316(6)	N(71)-C(71)	1.456(9)
Cd(1)-O(1)	2.503(6)	C(72)-N(73)	1.339(9)
Cd(1)-N(23)	2.572(7)	C(72)-C(82)	1.441(9)
Cd(2)-N(113)	2.381(6)	N(73)-C(74)	1.380(9)
Cd(2)-N(43)	2.391(6)	C(74)-C(75)	1.337(10)
Cd(2)-N(93)	2.398(6)	N(81)-C(85)	1.345(9)
Cd(2)-N(63)	2.404(6)	N(81)-C(82)	1.357(9)
Cd(2)-N(133)	2.423(6)	N(81)-C(81)	1.459(9)
Cd(2)-N(83)	2.426(6)	C(82)-N(83)	1.330(8)
Cd(3)-N(103)	2.276(6)	N(83)-C(84)	1.388(9)
Cd(3)-N(143)	2.281(6)	C(84)-C(85)	1.342(10)
Cd(3)-N(123)	2.285(6)	N(91)-C(92)	1.343(9)
Cd(3)-N(153)	2.331(7)	N(91)-C(95)	1.377(10)
Cd(3)-N(163)	2.448(8)	N(91)-C(91)	1.471(9)
Cd(3)-O(2)	2.567(8)	C(92)-N(93)	1.331(9)
N(11)-C(12)	1.342(10)	C(92)-C(102)	1.461(10)
N(11)-C(15)	1.352(11)	N(93)-C(94)	1.351(8)
N(11)-C(11)	1.462(10)	C(94)-C(95)	1.328(10)
C(12)-N(13)	1.314(9)	N(101)-C(102)	1.355(9)
C(12)-C(22)	1.455(11)	N(101)-C(105)	1.37(1)
N(13)-C(14)	1.379(10)	N(101)-C(101)	1.459(9)
C(14)-C(15)	1.347(11)	C(102)-N(103)	1.336(8)
N(21)-C(22)	1.347(10)	N(103)-C(104)	1.372(9)
N(21)-C(25)	1.386(11)	C(104)-C(105)	1.327(10)
N(21)-C(21)	1.461(10)	N(111)-C(112)	1.350(8)
C(22)-N(23)	1.302(9)	N(111)-C(115)	1.371(9)
N(23)-C(24)	1.402(11)	N(111)-C(111)	1.451(9)
C(24)-C(25)	1.354(12)	C(112)-N(113)	1.329(9)
N(31)-C(35)	1.36(1)	C(112)-C(122)	1.457(10)
N(31)-C(32)	1.367(9)	N(113)-C(114)	1.377(9)
N(31)-C(31)	1.470(9)	C(114)-C(115)	1.328(10)
C(32)-N(33)	1.320(8)	N(121)-C(125)	1.359(10)
C(32)-C(42)	1.467(10)	N(121)-C(122)	1.373(9)
N(33)-C(34)	1.360(9)	N(121)-C(121)	1.456(10)
C(34)-C(35)	1.350(11)	C(122)-N(123)	1.323(9)
N(41)-C(42)	1.365(9)	N(123)-C(124)	1.376(9)
N(41)-C(45)	1.375(9)	C(124)-C(125)	1.355(11)
N(41)-C(41)	1.457(10)	N(131)-C(135)	1.362(9)
C(42)-N(43)	1.318(9)	N(131)-C(132)	1.366(9)
N(43)-C(44)	1.386(8)	N(131)-C(131)	1.468(10)
C(44)-C(45)	1.336(10)	C(132)-N(133)	1.316(9)
N(51)-C(52)	1.358(9)	C(132)-C(142)	1.477(10)
N(51)-C(55)	1.367(11)	N(133)-C(134)	1.385(9)
N(51)-C(51)	1.474(10)	C(134)-C(135)	1.343(11)
C(52)-N(53)	1.327(9)	N(141)-C(142)	1.337(9)
C(52)-C(62)	1.457(11)	N(141)-C(145)	1.387(10)
N(53)-C(54)	1.379(9)	N(141)-C(141)	1.490(11)
C(54)-C(55)	1.353(12)	C(142)-N(143)	1.331(10)
N(61)-C(62)	1.340(9)	N(143)-C(144)	1.362(9)
N(61)-C(65)	1.356(10)	C(144)-C(145)	1.328(12)
N(61)-C(61)	1.482(10)	N(151)-C(152)	1.329(11)
C(62)-N(63)	1.331(9)	N(151)-C(155)	1.338(13)
N(63)-C(64)	1.361(9)	N(151)-C(151)	1.528(12)

C(152)-N(153)	1.317(11)	N(63)-CD2-N(133)	92.2(2)
C(152)-C(162)	1.463(13)	N(113)-CD2-N(83)	90.5(2)
N(153)-C(154)	1.376(11)	N(43)-CD2-N(83)	90.1(2)
C(154)-C(155)	1.336(13)	N(93)-CD2-N(83)	91.3(2)
N(161)-C(162)	1.357(11)	N(63)-CD2-N(83)	90.9(2)
N(161)-C(165)	1.365(15)	N(133)-CD2-N(83)	176.8(2)
N(161)-C(161)	1.420(12)	N(103)-CD3-N(143)	102.9(2)
C(162)-N(163)	1.343(11)	N(103)-CD3-N(123)	99.7(2)
N(163)-C(164)	1.358(13)	N(143)-CD3-N(123)	102.7(2)
C(164)-C(165)	1.361(14)	N(103)-CD3-N(153)	158.6(3)
C1(1)-O(12)	1.175(12)	N(143)-CD3-N(153)	95.6(2)
C1(1)-O(14)	1.187(12)	N(123)-CD3-N(153)	86.6(2)
C1(1)-O(13)	1.294(11)	N(103)-CD3-N(163)	97.5(3)
C1(1)-O(11)	1.314(10)	N(143)-CD3-N(163)	90.0(3)
C1(2)-O(24)	1.292(11)	N(123)-CD3-N(163)	155.7(3)
C1(2)-O(22)	1.317(8)	N(153)-CD3-N(163)	71.4(3)
C1(2)-O(23)	1.373(11)	N(103)-CD3-O(2)	77.1(3)
C1(2)-O(21)	1.417(10)	N(143)-CD3-O(2)	168.7(3)
C1(3)-O(32)	1.300(12)	N(123)-CD3-O(2)	88.3(3)
C1(3)-O(33)	1.309(9)	N(153)-CD3-O(2)	82.6(3)
C1(3)-O(31)	1.364(8)	N(163)-CD3-O(2)	78.9(3)
C1(3)-O(34)	1.449(10)	C(12)-N(11)-C(15)	106.7(7)
C1(4)-O(42)	1.389(9)	C(12)-N(11)-C(11)	127.5(8)
C1(4)-O(41)	1.400(8)	C(15)-N(11)-C(11)	125.4(8)
C1(4)-O(43)	1.404(7)	N(13)-C(12)-N(11)	111.6(8)
C1(4)-O(44)	1.413(8)	N(13)-C(12)-C(22)	119.0(7)
C1(5)-O(53)	1.352(10)	N(11)-C(12)-C(22)	129.4(8)
C1(5)-O(54)	1.376(8)	C(12)-N(13)-C(14)	105.4(7)
C1(5)-O(52)	1.385(7)	C(12)-N(13)-CD1	114.8(6)
C1(5)-O(51)	1.421(13)	C(14)-N(13)-CD1	138.0(6)
C1(6)-O(63)	1.191(10)	C(15)-C(14)-N(13)	108.8(8)
C1(6)-O(62)	1.206(18)	C(14)-C(15)-N(11)	107.4(8)
C1(6)-O(64)	1.288(12)	C(22)-N(21)-C(25)	105.8(8)
C1(6)-O(61)	1.378(15)	C(22)-N(21)-C(21)	129.4(9)
		C(25)-N(21)-C(21)	123.6(8)
N(33)-CD1-N(73)	100.9(2)	N(23)-C(22)-N(21)	113.1(9)
N(33)-CD1-N(53)	105.4(2)	N(23)-C(22)-C(12)	121.6(8)
N(73)-CD1-N(53)	102.7(2)	N(21)-C(22)-C(12)	124.9(8)
N(33)-CD1-N(13)	160.2(2)	C(22)-N(23)-C(24)	105.3(8)
N(73)-CD1-N(13)	94.3(2)	C(22)-N(23)-CD1	102.2(5)
N(53)-CD1-N(13)	83.3(2)	C(24)-N(23)-CD1	130.4(6)
N(33)-CD1-O(1)	77.9(2)	C(25)-C(24)-N(23)	108.7(9)
N(73)-CD1-O(1)	165.6(2)	C(24)-C(25)-N(21)	107.1(9)
N(53)-CD1-O(1)	91.4(2)	C(35)-N(31)-C(32)	106.8(7)
N(13)-CD1-O(1)	84.2(2)	C(35)-N(31)-C(31)	125.7(7)
N(33)-CD1-N(23)	97.5(2)	C(32)-N(31)-C(31)	127.4(7)
N(73)-CD1-N(23)	82.8(2)	N(33)-C(32)-N(31)	110.6(7)
N(53)-CD1-N(23)	154.7(2)	N(33)-C(32)-C(42)	125.4(7)
N(13)-CD1-N(23)	71.6(2)	N(31)-C(32)-C(42)	123.9(7)
O(1)-CD1-N(23)	83.0(2)	C(32)-N(33)-C(34)	105.7(7)
N(113)-CD2-N(43)	88.9(2)	C(32)-N(33)-CD1	129.2(5)
N(113)-CD2-N(93)	90.9(2)	C(34)-N(33)-CD1	124.2(5)
N(43)-CD2-N(93)	178.6(2)	C(35)-C(34)-N(33)	110.4(8)
N(113)-CD2-N(63)	176.7(2)	C(34)-C(35)-N(31)	106.3(7)
N(43)-CD2-N(63)	94.1(2)	C(42)-N(41)-C(45)	107.4(7)
N(93)-CD2-N(63)	86.1(2)	C(42)-N(41)-C(41)	126.8(7)
N(113)-CD2-N(133)	86.4(2)	C(45)-N(41)-C(41)	125.8(7)
N(43)-CD2-N(133)	89.4(2)	N(43)-C(42)-N(41)	110.0(7)
N(93)-CD2-N(133)	89.2(2)	N(43)-C(42)-C(32)	128.2(7)

N(41)-C(42)-C(32)	121.5(7)	C(95)-C(94)-N(93)	111.4(8)
C(42)-N(43)-C(44)	106.2(6)	C(94)-C(95)-N(91)	105.9(8)
C(42)-N(43)-CD2	136.8(5)	C(102)-N(101)-C(105)	107.6(7)
C(44)-N(43)-CD2	116.0(5)	C(102)-N(101)-C(101)	127.0(7)
C(45)-C(44)-N(43)	109.8(7)	C(105)-N(101)-C(101)	125.3(7)
C(44)-C(45)-N(41)	106.5(7)	N(103)-C(102)-N(101)	109.8(7)
C(52)-N(51)-C(55)	106.3(8)	N(103)-C(102)-C(92)	126.5(7)
C(52)-N(51)-C(51)	127.9(8)	N(101)-C(102)-C(92)	123.3(7)
C(55)-N(51)-C(51)	125.7(8)	C(102)-N(103)-C(104)	105.4(7)
N(53)-C(52)-N(51)	110.9(7)	C(102)-N(103)-CD3	132.0(5)
N(53)-C(52)-C(62)	124.5(7)	C(104)-N(103)-CD3	122.2(5)
N(51)-C(52)-C(62)	124.5(8)	C(105)-C(104)-N(103)	110.9(8)
C(52)-N(53)-C(54)	106.3(7)	C(104)-C(105)-N(101)	106.3(8)
C(52)-N(53)-CD1	130.0(5)	C(112)-N(111)-C(115)	107.1(6)
C(54)-N(53)-CD1	122.1(5)	C(112)-N(111)-C(111)	127.0(7)
C(55)-C(54)-N(53)	108.5(8)	C(115)-N(111)-C(111)	125.7(7)
C(54)-C(55)-N(51)	108.0(8)	N(113)-C(112)-N(111)	111.1(7)
C(62)-N(61)-C(65)	107.5(7)	N(113)-C(112)-C(122)	126.5(6)
C(62)-N(61)-C(61)	127.6(7)	N(111)-C(112)-C(122)	122.4(7)
C(65)-N(61)-C(61)	124.9(7)	C(112)-N(113)-C(114)	104.3(6)
N(63)-C(62)-N(61)	110.9(7)	C(112)-N(113)-CD2	137.3(5)
N(63)-C(62)-C(52)	127.6(7)	C(114)-N(113)-CD2	118.3(5)
N(61)-C(62)-C(52)	121.3(7)	C(115)-C(114)-N(113)	111.3(7)
C(62)-N(63)-C(64)	105.1(6)	C(114)-C(115)-N(111)	106.1(7)
C(62)-N(63)-CD2	135.0(5)	C(125)-N(121)-C(122)	107.1(7)
C(64)-N(63)-CD2	119.9(5)	C(125)-N(121)-C(121)	125.4(7)
C(65)-C(64)-N(63)	110.2(8)	C(122)-N(121)-C(121)	127.5(7)
C(64)-C(65)-N(61)	106.3(7)	N(123)-C(122)-N(121)	110.0(7)
C(72)-N(71)-C(75)	108.3(7)	N(123)-C(122)-C(112)	124.8(7)
C(72)-N(71)-C(71)	125.5(7)	N(121)-C(122)-C(112)	124.8(7)
C(75)-N(71)-C(71)	126.2(7)	C(122)-N(123)-C(124)	106.5(7)
N(73)-C(72)-N(71)	109.2(6)	C(122)-N(123)-CD3	131.2(5)
N(73)-C(72)-C(82)	125.7(7)	C(124)-N(123)-CD3	121.4(5)
N(71)-C(72)-C(82)	125.0(7)	C(125)-C(124)-N(123)	109.2(7)
C(72)-N(73)-C(74)	106.0(6)	C(124)-C(125)-N(121)	107.2(7)
C(72)-N(73)-CD1	131.5(5)	C(135)-N(131)-C(132)	106.2(7)
C(74)-N(73)-CD1	121.9(5)	C(135)-N(131)-C(131)	126.4(7)
C(75)-C(74)-N(73)	110.2(7)	C(132)-N(131)-C(131)	127.4(7)
C(74)-C(75)-N(71)	106.3(7)	N(133)-C(132)-N(131)	111.7(7)
C(85)-N(81)-C(82)	107.4(7)	N(133)-C(132)-C(142)	129.5(7)
C(85)-N(81)-C(81)	124.5(7)	N(131)-C(132)-C(142)	118.5(7)
C(82)-N(81)-C(81)	128.0(7)	C(132)-N(133)-C(134)	104.9(6)
N(83)-C(82)-N(81)	110.7(6)	C(132)-N(133)-CD2	140.3(5)
N(83)-C(82)-C(72)	126.7(7)	C(134)-N(133)-CD2	114.1(5)
N(81)-C(82)-C(72)	122.5(7)	C(135)-C(134)-N(133)	110.0(7)
C(82)-N(83)-C(84)	104.8(6)	C(134)-C(135)-N(131)	107.2(8)
C(82)-N(83)-CD2	138.3(5)	C(142)-N(141)-C(145)	107.4(8)
C(84)-N(83)-CD2	116.0(5)	C(142)-N(141)-C(141)	127.5(7)
C(85)-C(84)-N(83)	109.6(7)	C(145)-N(141)-C(141)	125.1(7)
C(84)-C(85)-N(81)	107.4(7)	N(143)-C(142)-N(141)	110.5(7)
C(92)-N(91)-C(95)	107.0(7)	N(143)-C(142)-C(132)	124.8(7)
C(92)-N(91)-C(91)	127.7(7)	N(141)-C(142)-C(132)	124.3(8)
C(95)-N(91)-C(91)	125.3(7)	C(142)-N(143)-C(144)	105.4(7)
N(93)-C(92)-N(91)	110.5(7)	C(142)-N(143)-CD3	131.7(5)
N(93)-C(92)-C(102)	128.5(7)	C(144)-N(143)-CD3	122.7(6)
N(91)-C(92)-C(102)	121.0(7)	C(145)-C(144)-N(143)	111.2(8)
C(92)-N(93)-C(94)	105.3(6)	C(144)-C(145)-N(141)	105.5(7)
C(92)-N(93)-CD2	137.2(5)	C(152)-N(151)-C(155)	106.9(9)
C(94)-N(93)-CD2	116.5(5)	C(152)-N(151)-C(151)	129.7(2)

C(155)-N(151)-C(151)	122.8(1)	O(24)-CL2-O(21)	117.0(9)
N(153)-C(152)-N(151)	112.4(1)	O(22)-CL2-O(21)	106.9(7)
N(153)-C(152)-C(162)	118.6(9)	O(23)-CL2-O(21)	102.4(8)
N(151)-C(152)-C(162)	128.9(1)	O(32)-CL3-O(33)	116.2(1)
C(152)-N(153)-C(154)	103.7(8)	O(32)-CL3-O(31)	105.0(8)
C(152)-N(153)-CD3	116.0(6)	O(33)-CL3-O(31)	112.7(8)
C(154)-N(153)-CD3	135.8(6)	O(32)-CL3-O(34)	107.1(1)
C(155)-C(154)-N(153)	109.9(1)	O(33)-CL3-O(34)	107.8(8)
C(154)-C(155)-N(151)	107.1(1)	O(31)-CL3-O(34)	107.6(7)
C(162)-N(161)-C(165)	106.7(1)	O(42)-CL4-O(41)	111.6(7)
C(162)-N(161)-C(161)	128.8(1)	O(42)-CL4-O(43)	110.8(6)
C(165)-N(161)-C(161)	124.3(1)	O(41)-CL4-O(43)	107.3(5)
N(163)-C(162)-N(161)	110.1(1)	O(42)-CL4-O(44)	106.2(6)
N(163)-C(162)-C(152)	118.7(9)	O(41)-CL4-O(44)	109.0(6)
N(161)-C(162)-C(152)	130.6(1)	O(43)-CL4-O(44)	112.0(6)
C(162)-N(163)-C(164)	106.5(9)	O(53)-CL5-O(54)	113.9(7)
C(162)-N(163)-CD3	110.5(7)	O(53)-CL5-O(52)	111.8(7)
C(164)-N(163)-CD3	133.9(9)	O(54)-CL5-O(52)	117.5(7)
N(163)-C(164)-C(165)	109.1(1)	O(53)-CL5-O(51)	108.3(1)
C(164)-C(165)-N(161)	107.3(1)	O(54)-CL5-O(51)	100.0(7)
O(12)-CL1-O(14)	102.2(2)	O(52)-CL5-O(51)	103.7(8)
O(12)-CL1-O(13)	113.9(1)	O(63)-CL6-O(62)	116.4(2)
O(14)-CL1-O(13)	103.4(1)	O(63)-CL6-O(64)	111.0(1)
O(12)-CL1-O(11)	113.3(1)	O(62)-CL6-O(64)	100.4(1)
O(14)-CL1-O(11)	104.9(1)	O(63)-CL6-O(61)	106.2(1)
O(13)-CL1-O(11)	116.9(7)	O(62)-CL6-O(61)	108.9(2)
O(24)-CL2-O(22)	113.4(1)	O(64)-CL6-O(61)	114.2(1)
O(24)-CL2-O(23)	110.4(9)		
O(22)-CL2-O(23)	105.6(9)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C64 H84 Cd3 Cl6 N32 O26.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(1)-H(1A)	O(52)	0.82	2.24	3.06(1)	174.9
O(1)-H(1B)	O(22)	0.82	2.12	2.76(1)	135.2
O(2)-H(2A)	O(31)#1	0.82	2.25	2.96(1)	144.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z+1

Rapport cristallographique de la structure du composé $[\text{Cd}_3(\text{Me}_2\text{biim})_8(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{ClO}_4)_6$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C65 H86 Cd3 Cl6 N32 O26.

Empirical formula	C65 H86 Cd3 Cl6 N32 O26
Formula weight	2281.56
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	$a = 27.6075(4) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.7873(2) \text{ Å}$ $\beta = 108.443(1)^\circ$ $c = 24.6723(4) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	8908.8(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.701 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.139 mm ⁻¹
F(000)	4616
Crystal size	0.49 x 0.38 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.69 to 72.79°
Index ranges	$-34 \leq h \leq 33$, $-15 \leq k \leq 16$, $-30 \leq l \leq 30$
Reflections collected	107945
Independent reflections	17580 [$R_{\text{int}} = 0.122$]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8100 and 0.3200
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	17580 / 164 / 1214
Goodness-of-fit on F^2	0.679
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0559$, $wR_2 = 0.1680$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0691$, $wR_2 = 0.1832$
Largest diff. peak and hole	1.749 and -1.150 e/Å ³

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C65 H86 Cd3 C16 N32 O26

Cd(1)-N(33)	2.252(5)	C(62)-N(63)	1.318(7)
Cd(1)-N(53)	2.294(5)	N(63)-C(64)	1.363(7)
Cd(1)-N(73)	2.310(5)	C(64)-C(65)	1.358(8)
Cd(1)-N(23)	2.321(5)	N(71)-C(75)	1.34(1)
Cd(1)-O(1)	2.485(5)	N(71)-C(72)	1.354(7)
Cd(1)-N(13)	2.560(5)	N(71)-C(71)	1.47(1)
Cd(2)-N(113)	2.373(4)	C(72)-N(73)	1.327(8)
Cd(2)-N(43)	2.387(5)	C(72)-C(82)	1.463(9)
Cd(2)-N(133)	2.403(4)	N(73)-C(74)	1.359(7)
Cd(2)-N(83)	2.406(4)	C(74)-C(75)	1.34(1)
Cd(2)-N(63)	2.424(4)	N(81)-C(82)	1.351(8)
Cd(2)-N(93)	2.432(4)	N(81)-C(85)	1.366(9)
Cd(3)-N(143)	2.260(5)	N(81)-C(81)	1.466(8)
Cd(3)-N(123)	2.288(4)	C(82)-N(83)	1.330(7)
Cd(3)-N(103)	2.292(5)	N(83)-C(84)	1.393(7)
Cd(3)-N(153)	2.337(5)	C(84)-C(85)	1.335(9)
Cd(3)-N(163)	2.435(6)	N(91)-C(92)	1.348(7)
Cd(3)-O(2)	2.552(7)	N(91)-C(95)	1.385(9)
O(2)-C(2)	1.50(1)	N(91)-C(91)	1.469(8)
N(11)-C(12)	1.352(7)	C(92)-N(93)	1.323(7)
N(11)-C(15)	1.38(1)	C(92)-C(102)	1.461(8)
N(11)-C(11)	1.46(1)	N(93)-C(94)	1.378(8)
C(12)-N(13)	1.328(8)	C(94)-C(95)	1.343(9)
C(12)-C(22)	1.450(8)	N(101)-C(102)	1.354(7)
N(13)-C(14)	1.371(8)	N(101)-C(105)	1.372(8)
C(14)-C(15)	1.36(1)	N(101)-C(101)	1.455(8)
N(21)-C(25)	1.351(9)	C(102)-N(103)	1.318(7)
N(21)-C(22)	1.357(8)	N(103)-C(104)	1.368(7)
N(21)-C(21)	1.471(8)	C(104)-C(105)	1.34(1)
C(22)-N(23)	1.327(7)	N(111)-C(112)	1.361(6)
N(23)-C(24)	1.388(8)	N(111)-C(115)	1.361(7)
C(24)-C(25)	1.364(9)	N(111)-C(111)	1.455(7)
N(31)-C(32)	1.344(8)	C(112)-N(113)	1.334(6)
N(31)-C(35)	1.361(8)	C(112)-C(122)	1.464(7)
N(31)-C(31)	1.455(9)	N(113)-C(114)	1.372(7)
C(32)-N(33)	1.337(7)	C(114)-C(115)	1.346(8)
C(32)-C(42)	1.455(7)	N(121)-C(122)	1.335(6)
N(33)-C(34)	1.367(7)	N(121)-C(125)	1.368(8)
C(34)-C(35)	1.33(1)	N(121)-C(121)	1.470(7)
N(41)-C(42)	1.354(7)	C(122)-N(123)	1.328(7)
N(41)-C(45)	1.361(8)	N(123)-C(124)	1.374(7)
N(41)-C(41)	1.460(8)	C(124)-C(125)	1.346(8)
C(42)-N(43)	1.335(7)	N(131)-C(132)	1.354(7)
N(43)-C(44)	1.370(6)	N(131)-C(135)	1.359(7)
C(44)-C(45)	1.355(9)	N(131)-C(131)	1.459(8)
N(51)-C(52)	1.352(7)	C(132)-N(133)	1.334(7)
N(51)-C(55)	1.365(7)	C(132)-C(142)	1.455(7)
N(51)-C(51)	1.460(7)	N(133)-C(134)	1.368(6)
C(52)-N(53)	1.329(7)	C(134)-C(135)	1.347(8)
C(52)-C(62)	1.467(8)	N(141)-C(142)	1.349(7)
N(53)-C(54)	1.370(8)	N(141)-C(145)	1.357(8)
C(54)-C(55)	1.342(9)	N(141)-C(141)	1.466(8)
N(61)-C(62)	1.352(7)	C(142)-N(143)	1.332(7)
N(61)-C(65)	1.372(8)	N(143)-C(144)	1.377(8)
N(61)-C(61)	1.469(7)	C(144)-C(145)	1.34(1)
		N(151)-C(152)	1.31(1)

N(151)-C(155)	1.343(17)	N(83)-CD2-N(63)	91.38(15)
N(151)-C(151)	1.486(12)	N(113)-CD2-N(93)	85.96(14)
C(152)-N(153)	1.328(9)	N(43)-CD2-N(93)	88.02(15)
C(152)-C(162)	1.461(14)	N(133)-CD2-N(93)	89.20(15)
N(153)-C(154)	1.344(10)	N(83)-CD2-N(93)	92.54(15)
C(154)-C(155)	1.353(13)	N(63)-CD2-N(93)	176.05(15)
N(161)-C(165)	1.33(2)	N(143)-CD3-N(123)	98.82(17)
N(161)-C(162)	1.353(14)	N(143)-CD3-N(103)	104.9(2)
N(161)-C(161)	1.478(13)	N(123)-CD3-N(103)	102.07(16)
C(162)-N(163)	1.308(11)	N(143)-CD3-N(153)	157.2(2)
N(163)-C(164)	1.352(16)	N(123)-CD3-N(153)	86.51(18)
C(164)-C(165)	1.314(14)	N(103)-CD3-N(153)	95.57(18)
Cl(1)-O(14)	1.436(4)	N(143)-CD3-N(163)	97.6(2)
Cl(1)-O(13)	1.447(4)	N(123)-CD3-N(163)	159.3(3)
Cl(1)-O(12)	1.454(4)	N(103)-CD3-N(163)	85.7(3)
Cl(1)-O(11)	1.455(4)	N(153)-CD3-N(163)	73.5(2)
Cl(2)-O(24)	1.346(8)	N(143)-CD3-O(2)	77.6(2)
Cl(2)-O(22)	1.359(7)	N(123)-CD3-O(2)	90.8(2)
Cl(2)-O(21)	1.391(7)	N(103)-CD3-O(2)	166.2(2)
Cl(2)-O(23)	1.403(10)	N(153)-CD3-O(2)	80.2(2)
Cl(3)-O(34)	1.376(8)	N(163)-CD3-O(2)	80.5(3)
Cl(3)-O(32)	1.385(6)	C(2)-O(2)-CD3	122.0(8)
Cl(3)-O(31)	1.403(6)	C(12)-N(11)-C(15)	105.8(6)
Cl(3)-O(33)	1.408(7)	C(12)-N(11)-C(11)	127.7(6)
Cl(4)-O(43)	1.319(8)	C(15)-N(11)-C(11)	125.1(6)
Cl(4)-O(44)	1.351(8)	N(13)-C(12)-N(11)	112.6(6)
Cl(4)-O(41)	1.351(12)	N(13)-C(12)-C(22)	121.0(5)
Cl(4)-O(42)	1.354(8)	N(11)-C(12)-C(22)	125.9(6)
Cl(5)-O(54)	1.282(9)	C(12)-N(13)-C(14)	104.6(5)
Cl(5)-O(52)	1.367(9)	C(12)-N(13)-CD1	102.1(4)
Cl(5)-O(51)	1.390(8)	C(14)-N(13)-CD1	130.6(4)
Cl(5)-O(53)	1.436(11)	C(15)-C(14)-N(13)	110.5(7)
Cl(6)-O(62)	1.262(8)	C(14)-C(15)-N(11)	106.4(6)
Cl(6)-O(61)	1.348(12)	C(25)-N(21)-C(22)	108.2(5)
Cl(6)-O(64)	1.357(13)	C(25)-N(21)-C(21)	123.9(6)
Cl(6)-O(63)	1.412(9)	C(22)-N(21)-C(21)	127.8(6)
N(33)-CD1-N(53)	101.36(17)	N(23)-C(22)-N(21)	110.3(5)
N(33)-CD1-N(73)	104.01(17)	N(23)-C(22)-C(12)	119.2(5)
N(53)-CD1-N(73)	103.24(17)	N(21)-C(22)-C(12)	130.4(5)
N(33)-CD1-N(23)	161.32(19)	C(22)-N(23)-C(24)	105.8(5)
N(73)-CD1-N(23)	82.83(17)	C(22)-N(23)-CD1	114.2(4)
N(33)-CD1-O(1)	78.02(18)	C(24)-N(23)-CD1	137.8(4)
N(53)-CD1-O(1)	165.03(17)	C(25)-C(24)-N(23)	109.0(6)
N(73)-CD1-O(1)	91.33(18)	N(21)-C(25)-C(24)	106.7(6)
N(23)-CD1-O(1)	84.53(19)	C(32)-N(31)-C(35)	107.6(5)
N(33)-CD1-N(13)	98.85(17)	C(32)-N(31)-C(31)	127.3(5)
N(53)-CD1-N(13)	82.58(16)	C(35)-N(31)-C(31)	125.2(6)
N(73)-CD1-N(13)	154.64(17)	N(33)-C(32)-N(31)	110.0(5)
N(23)-CD1-N(13)	72.10(17)	N(33)-C(32)-C(42)	124.7(5)
O(1)-CD1-N(13)	82.74(17)	N(31)-C(32)-C(42)	125.1(5)
N(113)-CD2-N(43)	89.12(15)	C(32)-N(33)-C(34)	105.8(5)
N(113)-CD2-N(133)	90.46(14)	C(32)-N(33)-CD1	129.7(4)
N(43)-CD2-N(133)	177.21(13)	C(34)-N(33)-CD1	123.7(4)
N(113)-CD2-N(83)	176.96(15)	C(35)-C(34)-N(33)	109.7(6)
N(43)-CD2-N(83)	93.47(16)	C(34)-C(35)-N(31)	106.9(6)
N(133)-CD2-N(83)	86.88(15)	C(42)-N(41)-C(45)	108.2(5)
N(113)-CD2-N(63)	90.15(14)	C(42)-N(41)-C(41)	127.4(5)
N(43)-CD2-N(63)	91.25(14)	C(45)-N(41)-C(41)	124.3(5)
N(133)-CD2-N(63)	91.51(14)	N(43)-C(42)-N(41)	110.3(5)

N(43)-C(42)-C(32)	128.0(5)	C(94)-N(93)-CD2	113.0(4)
N(41)-C(42)-C(32)	121.6(5)	C(95)-C(94)-N(93)	110.0(6)
C(42)-N(43)-C(44)	105.1(5)	C(94)-C(95)-N(91)	106.3(6)
C(42)-N(43)-CD2	136.3(3)	C(102)-N(101)-C(105)	106.9(5)
C(44)-N(43)-CD2	117.7(4)	C(102)-N(101)-C(101)	128.0(6)
C(45)-C(44)-N(43)	110.8(5)	C(105)-N(101)-C(101)	125.1(6)
C(44)-C(45)-N(41)	105.6(5)	N(103)-C(102)-N(101)	110.9(5)
C(52)-N(51)-C(55)	107.0(5)	N(103)-C(102)-C(92)	125.1(5)
C(52)-N(51)-C(51)	126.9(5)	N(101)-C(102)-C(92)	123.4(5)
C(55)-N(51)-C(51)	126.1(5)	C(102)-N(103)-C(104)	105.9(5)
N(53)-C(52)-N(51)	110.5(5)	C(102)-N(103)-CD3	130.4(4)
N(53)-C(52)-C(62)	125.5(5)	C(104)-N(103)-CD3	123.1(4)
N(51)-C(52)-C(62)	123.9(5)	C(105)-C(104)-N(103)	109.9(6)
C(52)-N(53)-C(54)	105.8(5)	C(104)-C(105)-N(101)	106.3(6)
C(52)-N(53)-CD1	131.7(4)	C(112)-N(111)-C(115)	107.5(4)
C(54)-N(53)-CD1	121.9(4)	C(112)-N(111)-C(111)	126.6(5)
C(55)-C(54)-N(53)	109.7(5)	C(115)-N(111)-C(111)	125.9(5)
C(54)-C(55)-N(51)	107.0(5)	N(113)-C(112)-N(111)	110.1(4)
C(62)-N(61)-C(65)	106.5(4)	N(113)-C(112)-C(122)	128.6(4)
C(62)-N(61)-C(61)	128.7(5)	N(111)-C(112)-C(122)	121.2(4)
C(65)-N(61)-C(61)	124.8(5)	C(112)-N(113)-C(114)	105.6(4)
N(63)-C(62)-N(61)	111.4(5)	C(112)-N(113)-CD2	136.2(3)
N(63)-C(62)-C(52)	126.8(5)	C(114)-N(113)-CD2	118.2(3)
N(61)-C(62)-C(52)	121.7(5)	C(115)-C(114)-N(113)	110.2(5)
C(62)-N(63)-C(64)	106.0(5)	C(114)-C(115)-N(111)	106.6(5)
C(62)-N(63)-CD2	138.0(4)	C(122)-N(121)-C(125)	107.3(5)
C(64)-N(63)-CD2	115.2(3)	C(122)-N(121)-C(121)	128.4(5)
C(65)-C(64)-N(63)	109.6(5)	C(125)-N(121)-C(121)	124.3(5)
C(64)-C(65)-N(61)	106.5(5)	N(123)-C(122)-N(121)	111.2(5)
C(75)-N(71)-C(72)	107.8(6)	N(123)-C(122)-C(112)	124.0(4)
C(75)-N(71)-C(71)	126.3(6)	N(121)-C(122)-C(112)	124.7(5)
C(72)-N(71)-C(71)	125.9(7)	C(122)-N(123)-C(124)	105.3(4)
N(73)-C(72)-N(71)	109.6(6)	C(122)-N(123)-CD3	131.5(3)
N(73)-C(72)-C(82)	124.6(5)	C(124)-N(123)-CD3	122.1(4)
N(71)-C(72)-C(82)	125.6(6)	C(125)-C(124)-N(123)	109.7(5)
C(72)-N(73)-C(74)	106.1(5)	C(124)-C(125)-N(121)	106.5(5)
C(72)-N(73)-CD1	129.9(4)	C(132)-N(131)-C(135)	107.6(5)
C(74)-N(73)-CD1	122.2(5)	C(132)-N(131)-C(131)	127.1(5)
C(75)-C(74)-N(73)	109.7(7)	C(135)-N(131)-C(131)	125.2(5)
C(74)-C(75)-N(71)	106.8(6)	N(133)-C(132)-N(131)	110.2(4)
C(82)-N(81)-C(85)	107.0(5)	N(133)-C(132)-C(142)	128.3(5)
C(82)-N(81)-C(81)	126.5(6)	N(131)-C(132)-C(142)	121.5(5)
C(85)-N(81)-C(81)	126.5(6)	C(132)-N(133)-C(134)	105.5(4)
N(83)-C(82)-N(81)	111.1(5)	C(132)-N(133)-CD2	137.6(3)
N(83)-C(82)-C(72)	126.3(5)	C(134)-N(133)-CD2	115.7(3)
N(81)-C(82)-C(72)	122.6(5)	C(135)-C(134)-N(133)	110.1(5)
C(82)-N(83)-C(84)	105.0(5)	C(134)-C(135)-N(131)	106.6(5)
C(82)-N(83)-CD2	135.7(4)	C(142)-N(141)-C(145)	108.5(5)
C(84)-N(83)-CD2	119.3(4)	C(142)-N(141)-C(141)	126.9(5)
C(85)-C(84)-N(83)	109.5(6)	C(145)-N(141)-C(141)	124.6(6)
C(84)-C(85)-N(81)	107.5(6)	N(143)-C(142)-N(141)	109.7(5)
C(92)-N(91)-C(95)	106.9(5)	N(143)-C(142)-C(132)	126.6(5)
C(92)-N(91)-C(91)	128.1(6)	N(141)-C(142)-C(132)	123.6(5)
C(95)-N(91)-C(91)	125.0(6)	C(142)-N(143)-C(144)	105.8(5)
N(93)-C(92)-N(91)	111.1(5)	C(142)-N(143)-CD3	132.6(4)
N(93)-C(92)-C(102)	128.4(5)	C(144)-N(143)-CD3	121.3(4)
N(91)-C(92)-C(102)	120.4(5)	C(145)-C(144)-N(143)	109.8(6)
C(92)-N(93)-C(94)	105.7(5)	C(144)-C(145)-N(141)	106.2(6)
C(92)-N(93)-CD2	140.1(4)	C(152)-N(151)-C(155)	107.4(8)

C(152)-N(151)-C(151)	128.00(14)	O(24)-CL2-O(23)	109.2(1)
C(155)-N(151)-C(151)	124.00(13)	O(22)-CL2-O(23)	106.0(7)
N(151)-C(152)-N(153)	110.7(9)	O(21)-CL2-O(23)	101.5(8)
N(151)-C(152)-C(162)	131.8(8)	O(34)-CL3-O(32)	110.8(7)
N(153)-C(152)-C(162)	117.5(7)	O(34)-CL3-O(31)	109.2(5)
C(152)-N(153)-C(154)	106.1(7)	O(32)-CL3-O(31)	107.1(5)
C(152)-N(153)-CD3	112.9(5)	O(34)-CL3-O(33)	109.5(6)
C(154)-N(153)-CD3	137.4(5)	O(32)-CL3-O(33)	108.7(5)
N(153)-C(154)-C(155)	108.7(1)	O(31)-CL3-O(33)	111.6(5)
N(151)-C(155)-C(154)	107.1(9)	O(43)-CL4-O(44)	117.8(7)
C(165)-N(161)-C(162)	106.2(9)	O(43)-CL4-O(41)	105.30(12)
C(165)-N(161)-C(161)	123.80(15)	O(44)-CL4-O(41)	96.00(12)
C(162)-N(161)-C(161)	129.50(11)	O(43)-CL4-O(42)	117.5(6)
N(163)-C(162)-N(161)	109.30(11)	O(44)-CL4-O(42)	114.7(7)
N(163)-C(162)-C(152)	122.8(8)	O(41)-CL4-O(42)	100.40(12)
N(161)-C(162)-C(152)	127.6(8)	O(54)-CL5-O(52)	114.90(13)
C(162)-N(163)-C(164)	107.2(8)	O(54)-CL5-O(51)	105.4(8)
C(162)-N(163)-CD3	106.3(6)	O(52)-CL5-O(51)	102.2(9)
C(164)-N(163)-CD3	134.2(9)	O(54)-CL5-O(53)	124.80(13)
C(165)-C(164)-N(163)	108.20(12)	O(52)-CL5-O(53)	102.7(1)
C(164)-C(165)-N(161)	109.00(14)	O(51)-CL5-O(53)	104.3(9)
O(14)-CL1-O(13)	113.9(5)	O(62)-CL6-O(61)	105.20(12)
O(14)-CL1-O(12)	108.2(5)	O(62)-CL6-O(64)	121.20(12)
O(13)-CL1-O(12)	107.4(5)	O(61)-CL6-O(64)	103.10(13)
O(14)-CL1-O(11)	111.5(5)	O(62)-CL6-O(63)	112.1(7)
O(13)-CL1-O(11)	108.0(4)	O(61)-CL6-O(63)	117.00(11)
O(12)-CL1-O(11)	107.6(5)	O(64)-CL6-O(63)	98.6(1)
O(24)-CL2-O(22)	113.5(7)	O(22)-CL2-O(21)	113.0(6)
O(24)-CL2-O(21)	112.6(7)		

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C65 H86 Cd3 Cl6 N32 O26.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(1)-H(1A)	O(21)	0.820	2.184	2.984	165.23
O(1)-H(1B)	O(13)#1	0.820	1.867	2.671	166.25
O(2)-H(2)	O(52)#2	0.820	2.005	2.810	166.74

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, y-1/2, -z+1/2 #2 x, y+1, z

Rapport cristallographique de la structure du composé [Ag(Me₂biim)](NO₃)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₅ H₄₀ Ag₃ N₁₅ O_{13.50}.

Empirical formula	C ₂₅ H ₄₀ Ag ₃ N ₁₅ O _{13.50}	
Formula weight	1090.33	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 8.3497(1) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 23.0390(2) Å	$\beta = 93.3420(10)^\circ$
	c = 21.3683(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4103.60(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.765 Mg/m ³	
Absorption coefficient	12.045 mm ⁻¹	
F(000)	2176	
Crystal size	0.59 x 0.11 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	2.82 to 72.99°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 8, -28 ≤ k ≤ 28, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	49852	
Independent reflections	8069 [R _{int} = 0.053]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.255 and 0.548	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8069 / 54 / 527	
Goodness-of-fit on F ²	1.018	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0470, wR ₂ = 0.1350	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0635, wR ₂ = 0.1447	
Largest diff. peak and hole	0.942 and -0.578 e/Å ³	

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C25 H40 Ag3 N15 O13.50.

Ag(1)-N(11)	2.112(4)	N(2)-O(22)	1.234(5)
Ag(1)-N(21)	2.119(4)	N(3)-O(31)	1.223(17)
Ag(1)-Ag(3)#1	3.0153(6)	N(3)-O(33)	1.231(15)
Ag(1)-Ag(2)	3.0405(5)	N(3)-O(32)	1.233(14)
Ag(2)-N(31)	2.117(4)	N(4)-O(41)	1.222(12)
Ag(2)-N(41)	2.122(4)	N(4)-O(43)	1.225(9)
Ag(2)-Ag(3)	3.0789(5)	N(4)-O(42)	1.236(9)
Ag(3)-N(51)	2.102(4)	O(1x)-C(1x)	1.47(2)
Ag(3)-N(61)	2.108(4)	O(2x)-C(2x)	1.49(2)
Ag(3)-Ag(1)#2	3.0153(6)		
N(11)-C(12)	1.328(5)	N(11)-AG1-N(21)	170.76(15)
N(11)-C(15)	1.355(6)	N(11)-AG1-AG3#1	80.93(11)
C(12)-N(13)	1.338(6)	N(21)-AG1-AG3#1	96.84(11)
C(12)-C(62)#1	1.471(7)	N(11)-AG1-AG2	94.86(12)
N(13)-C(14)	1.373(7)	N(21)-AG1-AG2	80.33(11)
N(13)-C(16)	1.459(6)	AG3#1-AG1-AG2	135.008(1)
C(14)-C(15)	1.353(8)	N(31)-AG2-N(41)	163.72(16)
N(21)-C(22)	1.325(6)	N(31)-AG2-AG1	78.78(13)
N(21)-C(25)	1.355(6)	N(41)-AG2-AG1	92.82(12)
C(22)-N(23)	1.346(6)	N(31)-AG2-AG3	98.14(12)
C(22)-C(32)	1.476(7)	N(41)-AG2-AG3	79.63(12)
N(23)-C(24)	1.370(7)	AG1-AG2-AG3	141.325(1)
N(23)-C(26)	1.463(7)	N(51)-AG3-N(61)	164.75(15)
C(24)-C(25)	1.356(7)	N(51)-AG3-AG1#2	90.70(11)
N(31)-C(32)	1.301(6)	N(61)-AG3-AG1#2	82.14(12)
N(31)-C(35)	1.381(7)	N(51)-AG3-AG2	81.39(11)
C(32)-N(33)	1.351(6)	N(61)-AG3-AG2	95.56(12)
N(33)-C(34)	1.355(8)	AG1#2-AG3-AG2	140.455(1)
N(33)-C(36)	1.476(8)	C(12)-N(11)-C(15)	106.2(4)
C(34)-C(35)	1.348(9)	C(12)-N(11)-AG1	129.7(3)
N(41)-C(42)	1.312(6)	C(15)-N(11)-AG1	123.6(3)
N(41)-C(45)	1.374(6)	N(11)-C(12)-N(13)	111.1(4)
C(42)-N(43)	1.351(6)	N(11)-C(12)-C(62)#1	123.6(4)
C(42)-C(52)	1.473(6)	N(13)-C(12)-C(62)#1	125.3(4)
N(43)-C(44)	1.360(7)	C(12)-N(13)-C(14)	106.5(4)
N(43)-C(46)	1.471(6)	C(12)-N(13)-C(16)	128.5(5)
C(44)-C(45)	1.349(8)	C(14)-N(13)-C(16)	124.6(5)
N(51)-C(52)	1.334(6)	C(15)-C(14)-N(13)	106.8(5)
N(51)-C(55)	1.369(6)	C(14)-C(15)-N(11)	109.3(5)
C(52)-N(53)	1.349(6)	C(22)-N(21)-C(25)	106.6(4)
N(53)-C(54)	1.365(6)	C(22)-N(21)-AG1	127.5(3)
N(53)-C(56)	1.477(6)	C(25)-N(21)-AG1	125.0(3)
C(54)-C(55)	1.350(7)	N(21)-C(22)-N(23)	110.3(4)
N(61)-C(62)	1.325(6)	N(21)-C(22)-C(32)	122.8(4)
N(61)-C(65)	1.381(6)	N(23)-C(22)-C(32)	126.9(5)
C(62)-N(63)	1.356(6)	C(22)-N(23)-C(24)	107.4(4)
C(62)-C(12)#2	1.471(7)	C(22)-N(23)-C(26)	127.8(5)
N(63)-C(64)	1.365(8)	C(24)-N(23)-C(26)	124.6(5)
N(63)-C(66)	1.448(7)	C(25)-C(24)-N(23)	106.2(5)
C(64)-C(65)	1.348(9)	N(21)-C(25)-C(24)	109.5(5)
N(1)-O(13)	1.220(6)	C(32)-N(31)-C(35)	106.0(5)
N(1)-O(11)	1.225(7)	C(32)-N(31)-AG2	126.5(3)
N(1)-O(12)	1.229(6)	C(35)-N(31)-AG2	127.4(4)
N(2)-O(23)	1.215(5)	N(31)-C(32)-N(33)	111.2(5)
N(2)-O(21)	1.219(5)	N(31)-C(32)-C(22)	123.6(4)

N(33)-C(32)-C(22)	125.1(5)	C(54)-C(55)-N(51)	109.6(5)
C(32)-N(33)-C(34)	107.0(5)	C(62)-N(61)-C(65)	105.7(5)
C(32)-N(33)-C(36)	127.5(6)	C(62)-N(61)-AG3	127.4(3)
C(34)-N(33)-C(36)	125.3(5)	C(65)-N(61)-AG3	126.9(4)
C(35)-C(34)-N(33)	106.9(5)	N(61)-C(62)-N(63)	110.8(4)
C(34)-C(35)-N(31)	108.9(6)	N(61)-C(62)-C(12)#2	123.3(4)
C(42)-N(41)-C(45)	106.3(4)	N(63)-C(62)-C(12)#2	125.9(4)
C(42)-N(41)-AG2	128.8(3)	C(62)-N(63)-C(64)	107.0(5)
C(45)-N(41)-AG2	124.8(3)	C(62)-N(63)-C(66)	128.5(5)
N(41)-C(42)-N(43)	110.6(4)	C(64)-N(63)-C(66)	124.2(5)
N(41)-C(42)-C(52)	124.1(4)	C(65)-C(64)-N(63)	107.0(5)
N(43)-C(42)-C(52)	125.3(4)	C(64)-C(65)-N(61)	109.5(6)
C(42)-N(43)-C(44)	107.3(5)	O(13)-N(1)-O(11)	119.1(7)
C(42)-N(43)-C(46)	129.0(5)	O(13)-N(1)-O(12)	120.7(7)
C(44)-N(43)-C(46)	123.4(5)	O(11)-N(1)-O(12)	120.1(7)
C(45)-C(44)-N(43)	106.7(5)	O(23)-N(2)-O(21)	121.1(6)
C(44)-C(45)-N(41)	109.1(5)	O(23)-N(2)-O(22)	118.5(5)
C(52)-N(51)-C(55)	106.0(4)	O(21)-N(2)-O(22)	120.4(5)
C(52)-N(51)-AG3	127.7(3)	O(31)-N(3)-O(33)	117(3)
C(55)-N(51)-AG3	126.2(3)	O(31)-N(3)-O(32)	122(3)
N(51)-C(52)-N(53)	110.2(4)	O(33)-N(3)-O(32)	118(3)
N(51)-C(52)-C(42)	123.8(4)	O(41)-N(4)-O(43)	118.00(12)
N(53)-C(52)-C(42)	126.0(4)	O(41)-N(4)-O(42)	121.80(13)
C(52)-N(53)-C(54)	107.6(4)	O(43)-N(4)-O(42)	120.10(13)
C(52)-N(53)-C(56)	127.2(5)		
C(54)-N(53)-C(56)	124.8(5)		
C(55)-C(54)-N(53)	106.6(5)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x+1,y,z #2 x-1,y,z

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C25 H40 Ag3 N15 O13.50.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(1)-H(1A)	O(2)#3	0.82	2.03	2.854(3)	178.7
O(1)-H(1B)	O(33)#4	0.82	2.12	2.93(5)	171.1
O(1)-H(1B)	O(43)#4	0.82	2.18	2.999(19)	177.2
O(2)-H(2A)	O(21)#5	0.82	2.12	2.938(5)	177.5
O(2)-H(2B)	O(3)	0.82	2.06	2.877(4)	177.2
O(3)-H(3A)	O(21)	0.82	2.04	2.860(4)	178.6
O(3)-H(3B)	O(1)	0.82	1.98	2.803(2)	179.3
O(1X)-H(1X)	O(41)	0.82	2.53	2.92(2)	111
O(2X)-H(2X)	O(12)#6	0.82	1.97	2.733(19)	154

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x+1,y,z #2 x-1,y,z #3 -x,-y+2,-z+1
 #4 x,-y+3/2,z+1/2 #5 -x+1,-y+2,-z+1
 #6 -x+1,y-1/2,-z+1/2

Rapport cristallographique de la structure du composé **$[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$**

Table 1. Crystal data and structure refinement for C32 H56 Cu2 N20 O20.

Empirical formula	C32 H56 Cu2 N20 O20	
Formula weight	1168.05	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 21.3104(2) \text{ Å}$ $b = 22.0240(2) \text{ Å}$ $c = 11.0725(1) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.865(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	4917.61(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.578 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.903 mm ⁻¹	
F(000)	2424	
Crystal size	0.35 x 0.26 x 0.25 mm	
Theta range for data collection	2.97 to 70.58°	
Index ranges	$-26 \leq h \leq 26$, $-26 \leq k \leq 26$, $-13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	33942	
Independent reflections	4727 [$R_{\text{int}} = 0.190$]	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.6500 and 0.5600	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4727 / 55 / 410	
Goodness-of-fit on F^2	0.986	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0627$, $wR_2 = 0.1655$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0719$, $wR_2 = 0.1709$	
Largest diff. peak and hole	1.092 and -0.975 e/Å ³	

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for C32 H56 Cu2 N20 O20.

Cu(1)-N(13)	1.996(3)	C(12)-N(11)-C(11)	127.3(3)
Cu(1)-N(43)	1.997(3)	C(15)-N(11)-C(11)	124.8(3)
Cu(1)-N(23)#1	2.016(3)	N(13)-C(12)-N(11)	109.7(3)
Cu(1)-N(33)	2.028(3)	N(13)-C(12)-C(22)	125.2(3)
Cu(1)-O(1)	2.2055(15)	N(11)-C(12)-C(22)	125.0(3)
N(11)-C(12)	1.349(4)	C(12)-N(13)-C(14)	106.9(3)
N(11)-C(15)	1.355(5)	C(12)-N(13)-Cu1	131.1(2)
N(11)-C(11)	1.465(4)	C(14)-N(13)-Cu1	121.2(2)
C(12)-N(13)	1.326(4)	C(15)-C(14)-N(13)	108.5(3)
C(12)-C(22)	1.443(5)	C(14)-C(15)-N(11)	107.1(3)
N(13)-C(14)	1.367(4)	C(22)-N(21)-C(25)	107.0(3)
C(14)-C(15)	1.354(5)	C(22)-N(21)-C(21)	127.6(3)
N(21)-C(22)	1.351(4)	C(25)-N(21)-C(21)	125.2(3)
N(21)-C(25)	1.358(5)	N(23)-C(22)-N(21)	109.7(3)
N(21)-C(21)	1.456(5)	N(23)-C(22)-C(12)	126.9(3)
C(22)-N(23)	1.326(4)	N(21)-C(22)-C(12)	123.3(3)
N(23)-C(24)	1.372(4)	C(22)-N(23)-C(24)	106.5(3)
N(23)-Cu(1)#1	2.016(3)	C(22)-N(23)-Cu1#1	130.8(2)
C(24)-C(25)	1.328(5)	C(24)-N(23)-Cu1#1	121.9(2)
N(31)-C(32)	1.351(4)	C(25)-C(24)-N(23)	108.8(3)
N(31)-C(35)	1.363(5)	C(24)-C(25)-N(21)	108.0(3)
N(31)-C(31)	1.457(5)	C(32)-N(31)-C(35)	107.6(3)
C(32)-N(33)	1.323(4)	C(32)-N(31)-C(31)	127.7(3)
C(32)-C(42)#1	1.444(5)	C(35)-N(31)-C(31)	124.3(3)
N(33)-C(34)	1.373(4)	N(33)-C(32)-N(31)	109.8(3)
C(34)-C(35)	1.349(5)	N(33)-C(32)-C(42)#1	126.5(3)
N(41)-C(42)	1.351(4)	N(31)-C(32)-C(42)#1	123.7(3)
N(41)-C(45)	1.367(5)	C(32)-N(33)-C(34)	106.8(3)
N(41)-C(41)	1.455(5)	C(32)-N(33)-Cu1	131.5(2)
C(42)-N(43)	1.333(4)	C(34)-N(33)-Cu1	121.4(2)
C(42)-C(32)#1	1.444(5)	C(35)-C(34)-N(33)	108.8(3)
N(43)-C(44)	1.374(4)	C(34)-C(35)-N(31)	107.0(3)
C(44)-C(45)	1.345(5)	C(42)-N(41)-C(45)	107.6(3)
N(1)-O(12)	1.192(15)	C(42)-N(41)-C(41)	128.1(3)
N(1)-O(13)	1.193(14)	C(45)-N(41)-C(41)	124.1(3)
N(1)-O(11)	1.231(11)	N(43)-C(42)-N(41)	109.7(3)
N(2)-O(22)	1.206(16)	N(43)-C(42)-C(32)#1	124.9(3)
N(2)-O(23)	1.210(16)	N(41)-C(42)-C(32)#1	125.4(3)
N(2)-O(21)	1.238(15)	C(42)-N(43)-C(44)	106.6(3)
N(2')-O(22')	1.234(5)	C(42)-N(43)-Cu1	131.2(2)
N(2')-O(23')	1.235(5)	C(44)-N(43)-Cu1	120.7(2)
N(2')-O(21')	1.236(5)	C(45)-C(44)-N(43)	109.0(3)
N(3)-O(33)	1.193(15)	C(44)-C(45)-N(41)	107.1(3)
N(3)-O(32)	1.207(15)	O(12)-N(1)-O(13)	124.60(12)
N(3)-O(31)	1.224(14)	O(12)-N(1)-O(11)	118.50(17)
		O(13)-N(1)-O(11)	111.90(19)
N(13)-Cu1-N(43)	173.08(11)	O(22)-N(2)-O(23)	119(2)
N(13)-Cu1-N(23)#1	90.14(11)	O(22)-N(2)-O(21)	119(2)
N(43)-Cu1-N(23)#1	88.89(11)	O(23)-N(2)-O(21)	120(2)
N(13)-Cu1-N(33)	88.69(11)	O(22')-N(2')-O(23')	120.5(8)
N(43)-Cu1-N(33)	90.86(11)	O(22')-N(2')-O(21')	119.8(8)
N(23)#1-Cu1-N(33)	168.17(12)	O(23')-N(2')-O(21')	119.7(8)
N(13)-Cu1-O(1)	93.23(10)	O(33)-N(3)-O(32)	119.80(17)
N(43)-Cu1-O(1)	93.68(10)	O(33)-N(3)-O(31)	119.90(13)
N(23)#1-Cu1-O(1)	96.48(9)	O(32)-N(3)-O(31)	120.30(17)
N(33)-Cu1-O(1)	95.34(9)		
C(12)-N(11)-C(15)	107.7(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z+3/2

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C32 H56 Cu2 N20 O20.

D-H	...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<DHA
O(1)-H(1A)	O(3) #2	0.82	1.97	2.7603(15)	162.8
O(1)-H(1B)	O(2) #3	0.82	1.93	2.745(2)	174.8
O(2)-H(2A)	O(4)	0.82	1.89	2.7140(18)	178.6
O(2)-H(2B)	O(31)	0.82	1.91	2.730(7)	178.8
O(3)-H(3A)	O(1) #4	0.82	1.94	2.7603(15)	179.7
O(3)-H(3B)	O(11)	0.82	2.05	2.872(10)	179.7
O(4)-H(4A)	O(23') #5	0.82	2.02	2.84(2)	174
O(4)-H(4B)	O(23) #2	0.82	1.96	2.78(3)	177.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, y, -z+3/2$ #2 $x, y, z+1$ #3 $-x+1/2, -y+1/2, -z+2$
 #4 $x, y, z-1$ #5 $x, -y, z+1/2$

Annexe II: Simulation des structures pour des espèces $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_{3,4}M$

par

André L. Beauchamp

A. Le logiciel

Ce logiciel permet de construire des espèces dinucléaires à ponts multiples dans lesquels 3 ou 4 ligands Me_2biim équivalents jouent un rôle pontant. Il permet de créer une infinité de variantes (appelées "microstructures") de la structure de départ en imposant successivement une gamme de valeurs à plusieurs paramètres ajustables, à savoir la distance $M\text{-}N_3$, l'angle $C_2'\text{-}C_2\text{-}N_3$, l'angle de torsion $N_3'\text{-}C_2'\text{-}C_2\text{-}N_3$, l'inclinaison de la liaison $C_2\text{-}C_2'$ par rapport à l'axe métal-métal et la distance métal-métal.

a) Construction de la molécule

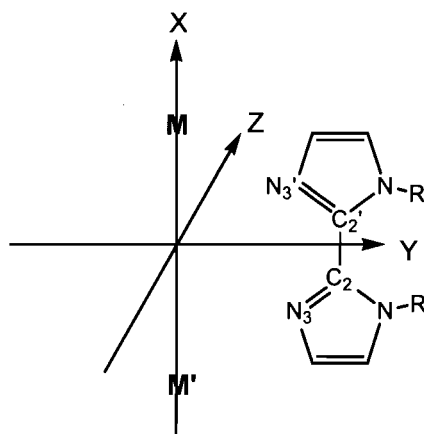


Figure II-1. Système d'axes cartésien dans lequel est construite la molécule. Le ligand Me_2biim est initialement placé dans le plan XY et la liaison $C_2\text{-}C_2'$ est parallèle à X.

Le système de référence pour la construction de la molécule est illustré à la Figure II-1. Les deux atomes métalliques M et M' sont situés sur l'axe X d'un système cartésien, à égale distance de l'origine. Un ligand Me₂biim en conformation *syn* est initialement généré au moyen de pentagones reliés par un lien C2–C2' (symétrie C_{2v}). Comme de faibles variations des distances et des angles *dans les cycles* influent peu sur la disposition des atomes donneurs, les angles internes du pentagone sont tous fixés à 108°, tandis que les distances dans les cycles sont fixées à 1,35 Å, valeur moyenne observée pour Me₂biim libre (1). Les distances C2–C2', N1–C_{Mc} et C–H du cycle sont également fixées aux valeurs trouvées pour Me₂biim, soit 1,44, 1,45 et 1,00 Å respectivement. Les angles θ sont initialement de 126°.

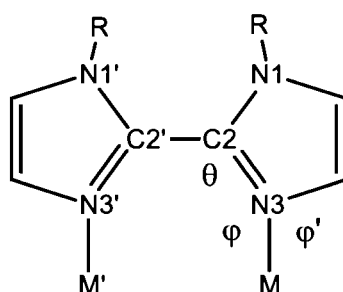


Figure II-2. Définition des angles θ (C2'–C2–N3), ϕ (C2–N3–M) et ϕ' (C4–N3–M).

Au départ, ce ligand est orienté de manière que C2–C2' soit selon X et que la molécule se trouve dans le plan XY, tel que représenté dans la figure II-1. Le logiciel est construit de manière à faire varier systématiquement certains paramètres structuraux, en appliquant les transformations suivantes :

- on fait pivoter les cycles dans le plan XY en sens opposés, de manière à obtenir différentes valeurs des angles θ (Figure II-2), tout en les gardant égaux ;

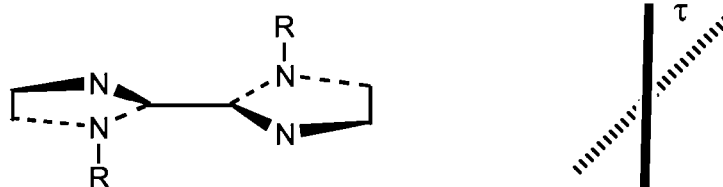


Figure II-3. Définition de l'angle de torsion τ ($N3'-C2'-C2-N3$). Vues en perspective (gauche) et en projection le long de la liaison $C2-C2'$ (droite).

– on effectue des rotations des cycles de $\tau/2$, en sens opposés, autour de la liaison $C2-C2'$ afin d'obtenir différentes valeurs de l'angle τ entre les plans des cycles;

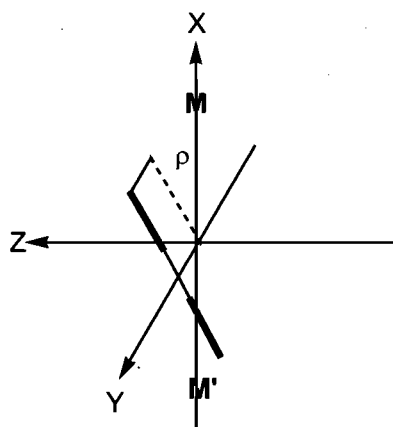


Figure II-4. Définition de l'angle d'inclinaison ρ . Le ligand Me_2biim est représenté sur la tranche, les traits gras correspondant aux cycles imidazoles et le trait fin au lien $C2-C2'$ (perpendiculaire à l'axe Y).

– on effectue une rotation du ligand dans son ensemble autour de l'axe Y, afin que la liaison $C2-C2'$ atteigne un angle d'inclinaison ρ par rapport à l'axe X;

– on place les deux atomes métalliques sur l'axe X à une distance d_{MM} l'un de l'autre (c'est-à-dire à $x = +0,5 d_{MM}$ et $-0,5 d_{MM}$);

– on déplace le ligand selon la direction Y pour que la distance métal-ligand soit d_{M-N3} ;

– on complète la molécule en créant deux ou trois ligands additionnels par application de rotations de 120° ou de 90° , selon le cas, autour de l'axe X.

On obtient ainsi une espèce ayant une symétrie idéalisée D_3 ou D_4 , centrée sur l'origine du système d'axes.

b) Variation des paramètres structuraux

Dans une série typique de calculs, la distance d_{M-N3} est fixée à une valeur choisie et, au moyen de boucles imbriquées, on fait varier pas à pas chacun des quatre paramètres ajustables θ , τ , ρ et d_{MM} . On pourra par la suite trier les combinaisons de valeurs et ne retenir que celles qui conduisent à des arrangements raisonnables, puis déterminer dans quelle mesure les angles autour du métal sont en accord avec ceux des polyèdres idéalisés.

Pour chacun des paramètres ajustables, un domaine très large a été balayé. Ainsi, l'intervalle $110-140^\circ$ utilisé pour l'angle θ encadre généreusement la valeur maximum de $127,5^\circ$ observée pour les composés renfermant Me_2biim pontant (voir section B) et les valeurs faibles atteignant 115° dans les chélates de Me_2biim (2-4) ou de H_2biim (Chapitres 3 et 4).

Pour produire des conformations synoïdes, l'angle de torsion τ doit se situer entre -90° et $+90^\circ$. Toutefois, le balayage peut se restreindre à l'intervalle $0-90^\circ$, puisqu'une valeur négative définit simplement la conformation énantiomère de la valeur positive correspondante. Des molécules construites à partir de ligands de chiralité identique mais opposée seraient en fait des énantiomères l'une de l'autre et il suffit de n'en considérer qu'une seule, puisque les deux énantiomères donneraient lieu aux mêmes interactions. Par ailleurs, il a été vérifié que la présence de ligands de chiralité différente dans un même squelette $M(\mu-Me_2biim)_{3,4}M$ conduit toujours à des contacts de van der Waals inter-ligand inacceptables. De plus, on peut laisser de côté l'intervalle $0^\circ < \tau < 30^\circ$, car pour le domaine de θ couvert, ces conformations deviennent inaccessibles à cause des répulsions méthyle-méthyle (voir section B).

Pour l'angle d'inclinaison ρ entre le lien C2–C2' et la direction M–M', comme le ligand possède toujours un axe C2 coïncidant avec l'axe Y, toutes les situations possibles sont convenablement échantillonnées si l'on se restreint à un intervalle de 180° , compris par exemple entre -90° et $+90^\circ$. En outre, il a été vérifié que si l'on choisit l'intervalle $0-90^\circ$ pour τ , il est inutile d'explorer le domaine de 0° à -90° pour ρ , parce que les espèces obtenues comportent invariablement des contacts de van der Waals inter-ligand inacceptables.

Finalement, la limite inférieure considérée pour la distance M–M' est de $2,0 \text{ \AA}$, qui pourrait exister pour un système comportant une liaison métal-métal. Du côté des grandes valeurs, une limite très généreuse de $5,5 \text{ \AA}$ a été retenue, après avoir vérifié au moyen de balayages plus grossiers qu'aucune structure raisonnable ne peut exister au-delà de cette limite.

Tableau II-1. Domaines balayés au cours d'un calcul de simulation pour les paramètres ajustables de la structure.

Paramètre	Domaine balayé	Incrément
θ ($^\circ$)	110 – 140	1
τ ($^\circ$)	30 – 90	1
ρ ($^\circ$)	0 – 90	1
d_{MM} (\AA)	2,00 – 5,50	0,10

c) Domaines de stabilité

Pour comparer les nombreuses microstructures ainsi obtenues, on a suivi cinq caractéristiques structurales susceptibles de révéler de la déstabilisation dans le complexe: l'angle θ (C2'–C2–N3), la différence $\Delta\phi$ entre les angles C–N3–M, la distance métal-plan δ , la distance d_{Mc} entre les deux atome C des groupes méthyles, ainsi que l'ensemble des contacts de van der Waals. Pour chacune de ces caractéristiques, on suppose qu'il existe un domaine au-delà duquel les écarts à

l'idéalité sont trop grands pour que la microstructure puisse exister.

Les seuils sont donnés dans chaque cas au tableau II-2. Ces valeurs ont été déterminées à partir des écarts à l'idéalité observés dans les structures (voir section B) en leur appliquant une légère majoration. Des valeurs un peu différentes ont été utilisées pour les systèmes $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$ et $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$, en accord avec les résultats des tableaux.

Tableau II-2. Seuils d'instabilité pour les indicateurs structuraux.

Paramètre	Domaine	Seuil d'instabilité	
		$M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4M$	$M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3M$
θ	$ \varphi - 126 $	> 3	> 3
φ	$ \varphi - \varphi' $	> 16	> 15
δ	δ	$> 0,30$	$> 0,25$
d_{Mc}	$(3,20 - d_{Mc})$	$> 0,00$	$> 0,00$
I_{vdw}	$\Sigma(d_{vdw(AB)} - d_{AB})^2$ si $d_{AB} > d_{vdw(AB)}^a$	$> 0,40$	$> 0,15$

^a Sommation effectuée sur les distances reliant chaque atome du cycle imidazole de référence à tous les autres atomes de la molécule, en excluant les interactions méthyles-méthyle intra-ligand, dont on tient compte séparément.

Dans un calcul typique, on fixe la distance M–N3 et on fait varier les paramètres ci-dessus dans des boucles imbriquées par pas de 1° ou 0,10 Å. On crée ainsi plus de 6 000 000 de microstructures, qui sont toutes analysées afin de ne retenir que celles qui restent en deçà de tous les seuils d'instabilité définis plus haut.

Les résultats sont représentés sous forme d'une carte τ - ρ comme celle représentée à la figure II-5. Pour cette carte, on ne retient que les microstructures acceptables. Il peut y avoir plusieurs microstructures pour une combinaison donnée de τ et ρ , correspondant à différentes valeurs θ et d_{MM} . La valeur qui figure dans chaque case est le nombre de microstructures retenues présentant la combinaison τ/ρ en question. Sur la droite, on indique pour quelques valeurs de τ , les limites du domaine que peut

adopter la distance M-M' ainsi que l'angle N3-M-M' correspondant (entre parenthèse).

		Système M(μ -Me ₂ biim) ₄ M --- Distance M-N = 2,00 Angstroms																			
		Angle ρ (deg)																			
Angle τ (deg)		44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	58	59	60				
		39																			
	40		1	1	2	1												2,1(95)-2,3(92)			
	41			1	1	2															
	42					2															
	43			1	2	3															
	44				1	1															
	45						2														
	46				1	3	3											2,5(90)-2,6(90)			
	47				1	1	3														
	48			1	1	3	5														
	49					2	3														
	50					1	2														
	51				1	2	4														
	52					1	2														
	53					2	5											2,9(87)-3,1(84)			
	54					2	3														
	55				1	3	4														
	56				1	1	2														
	57			1	1	4	1														
	58					2															
	59					2	2											3,3(83)-3,5(81)			
	60					1	1														
	61				1	3															
	62		1		2																
	63			1																	
	64		1																		
	65	1																3,9(78)			
	66																				
	67																				
	68																				
	69																				
	70																				
	71																				

Figure II-5. Exemple de carte τ - ρ pour un système M(μ -Me₂biim)₄M et une distance M-N3 de 2,00 Å.

B. Analyse des fragments $M(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_nM$ de structure connue

D'une manière générale, pour favoriser une association métal-ligand, il serait préférable que:

- la liaison se fasse le long de la paire libre de l'atome donneur,
- la structure "naturelle" du ligand ne subisse pas de modifications coûteuses en énergie,
- les répulsions stériques avec les autres ligands soient minimisées,
- la géométrie de coordination du métal soit respectée.

Nous avons procédé à une analyse détaillée des structures des composés renfermant des ligands Me_2biim dans une conformation synoïde, dont la liste apparaît au tableau II-3. Dans un premier temps, nous avons identifié certains facteurs susceptibles de jouer un rôle significatif.

Tableau II-3. Échantillon utilisé pour définir les paramètres structuraux des complexes contenant Me_2biim pontant.

Composé	Identificateur	Référence
$[\text{Ag-L}]_n^{n+}$	Ag-(6-1)	Chap. 6
$\{\text{PtBr}(\text{DMSO})\}_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})$	Pt	(5)
$\text{ZnCl}_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_2$	Zn-(5-3)	(6)
$\{\text{OReCl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_2$	Re	(7)
$[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4]^{4+}$	Cu-(6-2)	Chap. 6
$[(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{OH}_2)]^{4+}$	Zn-(5-2)	(6)
$[(\text{Me}_2\text{biim})\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}(\text{Me}_2\text{biim})]^{4+}$	Zn-(5-1)	Chap. 5
$[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] - \text{A}$	Cd-(5-3)	Chap. 5
$[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] - \text{B}$	Cd-(5-3)	Chap. 5
$[\{(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\}_2\text{Cd}]^{6+}$	Cd-(5-4)	Chap. 5
$[(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{-Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Me}_2\text{biim})]^{6+}$	Cd-(5-5)	Chap. 5
$[\{(\text{Me}_2\text{biim})(\text{H}_2\text{O})\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\}_2\text{Cd}]^{6+}$	Cd-(Xu-2)	(6)
$[\{(\text{Me}_2\text{biim})(\text{ClO}_4)\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\}_2\text{Cd}]^{4+}$	Cd-(Xu-3)	(6)

a) Coordination au cycle imidazole

Pour que l'atome métallique se coordonne efficacement au cycle imidazole, il faudrait que les angles C2–N3–M (φ) et C4–N3–M (φ') (Schéma II-1) soient égaux ($\Delta\varphi = 0$) et que l'atome M se situe dans le plan défini par le cycle imidazole ($\delta = 0$) (schéma II-2). Les données pertinentes observées dans l'échantillon de structures sont réunies au tableau II-4.

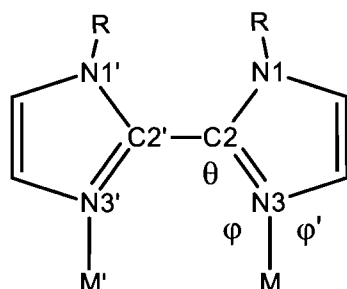


Schéma II-1

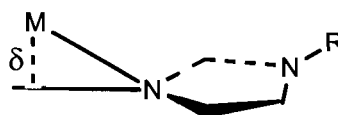


Schéma II-2

Tableau II-4. Paramètres structuraux reliés à la coordination du métal au cycle imidazole.

Composé	M–N3–C2 φ (°)	M–N3–C4 φ' (°)	$\Delta\varphi$	δ (Å)
Ag-(6-1)	127,9	125,7	2,2	0,14
Pt	125,3	128,6	-3,3	0,15
Zn-(5-3)	130,9	122,6	8,3	0,23
Re	129,6	124,3	5,3	0,15
Cu-(6-2)	131,2	121,2	10,0	0,26
Zn-(5-2)	130,4	123,3	7,1	0,10
Zn-(5-1)	131,3	122,4	8,9	0,09
Cd-(5-3)	132,3	121,4	10,9	0,07
Cd-(5-3)	132,8	121,1	11,7	0,17
Cd-(5-4)	133,6	120,0	13,6	0,32
Cd-(5-5)	134,7	118,9	15,8	0,27
Cd-(Xu-2)	137,1	120,5	16,6	0,24
Cd-(Xu-3)	133,9	120,1	13,8	0,23

Dans les deux composés à pont simple, $|\Delta\varphi|$ est très faible ($\sim 3^\circ$), alors que δ est $\sim 0,15$ Å, ce qui correspond à un angle de seulement $\sim 4^\circ$ entre la liaison M–N et le plan passant par le cycle imidazole. Dans les espèces à ponts multiples, $\Delta\varphi$ est toujours positif et nettement plus grand (moyenne de $12,6^\circ$), tandis que δ s'établit en moyenne à $0,19$ Å et atteint $0,32$ Å dans les composés trinucéaires de Cd(II). Ce sont néanmoins des écarts assez faibles, puisque la distance métal-plan de $0,19$ Å correspond à seulement $5,5^\circ$ et que la projection de la liaison M–N dans le plan du cycle fait un angle $< 6,3^\circ$ avec le doublet libre. Des écarts de cette grandeur sont couramment observés dans les structures de composés de coordination. Dans les chélates du biimidazole non méthylé, par exemple, les distances métal-plan sont semblables à celles observées ici, alors que la différence $\Delta\varphi$ (-25°) est nettement plus grande et dans le sens opposé. Dans ce dernier cas, la grande valeur de $\Delta\varphi$ reflète une tension appréciable imposée par la fermeture du cycle chélate, mais le système semble bien la tolérer.

b) Conformation du squelette biimidazole

D'après les études structurales sur les chélates du biimidazole *non-méthylé* (chapitres 3 et 4), les distances et les angles *dans les cycles* ne varient pas appréciablement lors de la coordination. Toutefois, dans les chélates, les angles C2'–C2–N3 (θ , schéma II-1), qui sont égaux à C2'–C2–N1 dans le ligand libre, diminuent de $5-8^\circ$. La chélation crée donc des tensions qui se manifestent sur les angles à la jonction des deux cycles. On anticipe que cette région du ligand pourrait également absorber des tensions si ceci devenait nécessaire pour que Me₂biim adopte un rôle pontant. On constate au tableau II-5 que le système tolère bien des variations de $\pm 3^\circ$ autour de la valeur idéalisée de 126° .

Par ailleurs, la rotation relative des cycles autour de la liaison C2–C2' est un facteur conformationnel crucial, puisqu'il est en corrélation directe avec les répulsions entre les groupes N–Me. En principe, dans le ligand libre, un arrangement coplanaire des cycles devrait être favorisé, puisqu'il permet la communication entre les deux

systèmes aromatiques d'électrons π . Toutefois, les calculs théoriques de Cho *et al.* (8) sur l'imidazole suggèrent que cet effet est faible, car en fonction de la méthode de calcul utilisée, l'énergie de la conformation à cycles perpendiculaires ($|\tau| = 90^\circ$) est soit légèrement *inférieure*, soit ~ 3 kcal/mole au-dessus de celle de la conformation coplanaire *syn*. Comme de toute manière la conformation *syn* n'est pas normalement accessible pour Me₂biim à cause des répulsions entre les groupes N-Me, nous supposons que le *facteur électronique* associé à l'angle τ n'a aucun effet directeur appréciable sur la structure. Toutefois, le *facteur stérique* dû à la présence des groupes N-Me est important, puisqu'il exclut pour cet angle un certain domaine autour de $\tau = 0$.

Tableau II-5. Paramètres structuraux situés dans le ligand Me₂biim

Composé	C2'-C2-N1 (°)	C2'-C2-N3 θ (°)	τ (°)	Me-N1-C2 (°)	Me-N1-C5 (°)	δ'_{Me} (Å)*
Ag-(6-1)	125,6	123,4	54,3	128,1	124,5	0,11
Pt	126,5	122,2	48,5	129,0	124,0	0,08
Zn-(5-3)	123,9	125,2	83,3	126,8	125,8	0,05
Re	121,8	128,3	61,9	126,6	124,8	0,17
Cu-(6-2)	124,4	123,9	53,2	127,6	126,6	0,12
Zn-(5-2)	123,8	126,2	71,3	126,9	125,6	0,05
Zn-(5-1)	124,3	125,4	65,8	126,5	125,7	0,11
Cd-(5-3)	122,4	127,5	79,9	126,0	126,1	0,06
Cd-(5-3)	122,4	127,1	80,9	126,3	125,3	0,06
Cd-(5-4)	123,8	125,9	67,2	126,8	125,6	0,03
Cd-(5-5)	122,5	126,8	72,2	127,5	125,0	0,03
Cd-(Xu-2)	122,6	126,5	71,8	127,2	125,4	0,03
Cd-(Xu-3)	122,5	126,8	74,0	126,9	125,7	0,04

* δ'_{Me} = distance entre le carbone méthyle et le plan du cycle imidazole

Si l'on prenait pour le groupe méthyle le rayon de van der Waals de 2,0 Å souvent proposé (9), la valeur limite de $|\tau|$ serait de $\sim 112^\circ$. Toutefois, les études cristallographiques montrent que cette valeur du rayon est grandement surestimée. Comme l'angle $|\tau|$ limite varie en fonction de θ , comme le montre la figure II-6, il est préférable de sonder l'effet stérique de la rotation autour de C2-C2' en se référant à la distance C_{Me}-C_{Me} (d_{Me}). On peut supposer que la distance limite est 3,20 Å, valeur la

plus petite observée parmi les composés étudiés dans cette thèse, pour le composé de cuivre ci-dessus. Il est intéressant de noter que si l'angle θ s'abaisse vers 112° , les deux cycles peuvent devenir coplanaires et former un chélate. Par contre, pour des angles normaux de $\sim 126^\circ$, le domaine $|\tau| < 45^\circ$ est inaccessible.

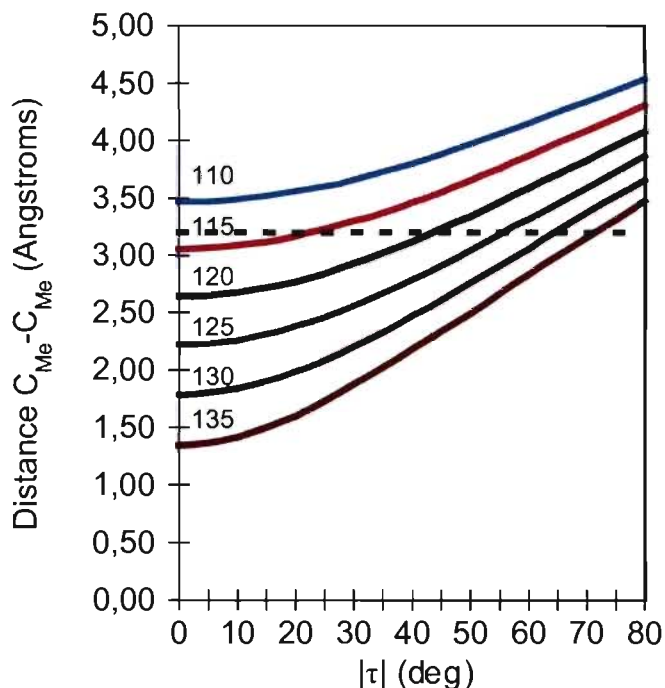


Figure II-6. Variation de la distance entre les carbones méthyles (d_{Mc}) en fonction de l'angle de torsion τ pour différentes valeurs de l'angle $C2'-C2-N3$ (θ), indiquées sur chaque courbe. La ligne pointillée correspond à la limite de $3,20 \text{ \AA}$.

D'autre part, les valeurs du tableau II-5 indiquent que la connexion du groupe méthyle sur le cycle est assez rigide. Les angles $C2-N1-C_{Me}$ ont une très légère tendance à être plus grands que $C5-N1-C_{Mc}$, mais la différence est à peine significative et de toute manière très faible. De plus, la distance δ'_{Mc} (entre C_{Mc} et le plan) est, en moyenne, de $0,07 \text{ \AA}$ (maximum $0,17 \text{ \AA}$), ce qui est aussi très faible. Donc, ces paramètres structuraux ne semblent pas être influencés appréciablement par les contacts méthyles-méthyles.

c) *Contacts inter-ligands*

Les cycles imidazoles des différents ligands Me₂biim ont tendance à adopter des orientations à peu près parallèles dans les complexes. Ceci permet d'assurer un remplissage efficace de l'espace tout en répartissant sur l'ensemble du cycle toute pression stérique qui pourrait être associée à la présence de plusieurs ligands agglomérés autour de l'axe métal-métal. Il peut même en résulter une certaine stabilisation par interactions intramoléculaires de type π - π "stacking", si la distance entre les cycles parallèles est de $\sim 3,4$ Å.

Le tableau II-6 donne une liste des contacts inter-ligands plus courts que la somme des rayons de van der Waals pour les différentes structures. Les rayons utilisés sont de 1,55 Å pour l'azote, 1,20 Å pour l'hydrogène, 1,70 Å pour un carbone cyclique et 2,00 Å pour le groupe méthyle. Les valeurs entre crochets correspondent à l'écart $[d_{\text{vdw}} - d_{\text{AB}}]$ entre la distance d_{AB} et la somme d_{vdw} des rayons de van der Waals pour les atomes A et B. Les contacts N3...N3 entre atomes liés à un même atome métallique constituent toutefois un cas particulier. Ils sont passablement courts (2,81-2,84 Å) pour le composé dinucléaire de cuivre (entouré de 4 atomes N3) et proches de la limite (3,03-3,08 Å) pour l'atome central de cadmium (entouré de 6 atomes N3) dans les complexes trinuécléaires. Toutefois, comme ces contacts dépendent peu des accommodements conformationnels exigés par la coordination, mais plutôt du nombre d'atomes N3 autour du métal et de la longueur de la liaison métal-N3, on n'en tient pas compte dans l'inventaire des contacts inter-ligands. Pour comparer l'effet de van der Waals global dans les différentes structures, on réunit dans un même facteur I_{vdw} les contributions provenant de tous les autres contacts courts. Afin d'amplifier l'influence des contacts très courts, la sommation est faite non pas sur la différence simple, mais sur son carré $[I_{\text{vdw}} = \Sigma(d_{\text{vdw}} - d_{\text{AB}})^2]$.

Tableau II-6. Contacts inter-ligands courts et écarts par rapport à la somme des rayons de van der Waals (entre crochets).^a

Composé	Contacts d _{AB} (Å)		I _{vdw} ^a
Ag-(6-1)	aucun		0,000
Zn-(5-3)	aucun		0,000
Re	N3'-C2(2) 3,060 [0,190] C2'-N3(2) 3,032 [0,218] C2'-C4(2) 3,211 [0,189] C4'-C2(2) 3,277 [0,123]	C4'-C _{Me} (2) 3,658 [0,042] C' _{Me} -C5(2) 3,632 [0,068] C' _{Me} -C4(2) 3,499 [0,201]	0,181
Cu-(6-2)	N3-C4(2) 3,103 [0,147] C2-C4(2) 3,359 [0,041] N3'-C2(2) 3,084 [0,166] C2'-N3(2) 3,084 [0,166] C2'-C4(2) 3,246 [0,154] C5'-C _{Me} (2) 3,620 [0,080] C4'-C2(2) 3,246 [0,154] C4'-C _{Me} (2) 3,692 [0,008] C4'-N3'(2) 3,103 [0,147] C4'-C2'(2) 3,359 [0,041] C _{Me} '-C5(2) 3,620 [0,080] C _{Me} '-C4(2) 3,692 [0,008] N3-C2(3) 3,229 [0,021]	N3-C2'(3) 3,084 [0,166] C2-N3'(3) 3,107 [0,143] C2-C2'(3) 3,320 [0,080] C2-C4'(3) 3,316 [0,084] C5-C _{Me} '(3) 3,561 [0,139] C4-N3(3) 3,097 [0,153] C4-C2(3) 3,347 [0,053] C4-C2'(3) 3,329 [0,071] C _{Me} -C5'(3) 3,561 [0,139] N3'-C4'(3) 3,058 [0,192] C2'-N3'(3) 3,244 [0,006] C2'-C4'(3) 3,327 [0,073]	0,336
Zn-(5-1)	N3-C2'(3) 3,232 [0,018]	C4-C2'(3) 3,372 [0,028]	0,001
Zn-(5-2)	aucun		0,000
Cd-(5-3) – Mol. A	N3'-C2(2) 3,235 [0,015]	C5'-C5(2) 3,377 [0,023]	0,001
Cd-(5-3) – Mol. B	C5-C5'(2) 3,302 [0,098]	C2'-C4(3) 3,396 [0,004]	0,010
Cd-(5-4) [Cd1-Cd2]	C5'-C4(2) 3,325 [0,075] C4'-C4(2) 3,379 [0,021]	C2-C4'(2) 3,347 [0,053]	0,009
Cd-(5-4) [Cd2-Cd3]	C2'-C4(3) 3,285 [0,115]	C4'-C5(3) 3,386 [0,014]	0,013
Cd-(5-5) [Cd1-Cd2]	C2-C4'(2) 3,354 [0,046] C5'-C4(3) 3,335 [0,065]	C4'-C2(3) 3,378 [0,022] C4'-C4(3) 3,388 [0,012]	0,007
Cd-(5-5) [Cd2-Cd3]	C2'-C4(2) 3,224 [0,176] C5'-C5(2) 3,360 [0,040]	C4'-C5(2) 3,320 [0,080] C4-C2'(3) 3,333 [0,067]	0,043
Cd-(Xu-2)	C2'-N3(2) 3,218 [0,032] C5'-C4(2) 3,305 [0,095] C4'-C2(2) 3,282 [0,118]	C2-C4'(3) 3,369 [0,031] C4-C5'(3) 3,304 [0,096]	0,034
Cd-(Xu-3)	C5'-C4(2) 3,364 [0,036] C4'-C2(2) 3,230 [0,170] N3-C2'(3) 3,219 [0,031]	C2-C4'(3) 3,256 [0,144] C4-C5'(3) 3,272 [0,128]	0,068

^a Dans "N3'-C2(2) 3,060 [0,190]", les parenthèses renferment le numéro (2) du ligand auquel appartient le deuxième atome. Entre crochets, la différence [d_{vdw} - d_{AB}] en Å.

^b I_{vdw} = Σ(d_{vdw} - d_{AB})² pour d_{AB} < d_{vdw}

On note que la coordination simultanée de 4 ligands dans le motif $\text{Cu}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_4\text{Cu}$ exige une grande proximité des ligands, qui se traduit par un nombre élevé de contacts courts ($I_{\text{vdw}} = 0,34$). Dans les motifs dinucléaires $\text{Zn}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Zn}$ et $\text{Cd}(\mu\text{-Me}_2\text{biim})_3\text{Cd}$, la présence de trois ligands seulement élimine la presque totalité des contacts et ceux qui restent sont un peu plus courts que la somme des rayons de van der Waals.

d) Sphère de coordination du métal

En général, pour un centre métallique donné adoptant un type de coordination donné, les longueurs des liaisons M-N(imidazole) varient peu lorsque les angles autour du métal s'écartent raisonnablement des valeurs attendues pour le polyèdre idéal. Elles seront donc considérées comme une constante. Par contre, les études cristallographiques montrent que les angles s'ajustent aux contraintes stériques imposées par les ligands et leurs écarts par rapport à ceux des polyèdres de coordination idéalisés seront retenus dans notre analyse.

Références

1. B. Therrien and A. L. Beauchamp. *Acta Crystallogr.* **C55**, IUC9900054 (1999).
2. C. López, A. Sánchez-González, M. E. García, J. S. Casas, J. Sordo, R. Graziani, and U. Casellato. *J. Organomet. Chem.* **434**, 261 (1992).
3. J. S. Casas, A. Castineiras, Y. Parajo, J. Sordo, and J. M. Varela. *Acta Crystallogr.* **C54**, 1777 (1998).
4. J. S. Casas, A. Castiñeiras, Y. Parajó, A. Sánchez, A. Sánchez-González, and J. Sordo. *Polyhedron* **24**, 1196 (2005).
5. J. S. Casas, A. Castineiras, Y. Parajo, M. L. Perez-Paralle, A. Sanchez, A. Sanchez-Gonzalez, and J. Sordo. *Polyhedron* **22**, 1113 (2003).
6. R. Sang and L. Xu. *Inorg. Chem.* **44**, 3731 (2005).
7. S. Fortin and A. L. Beauchamp. *Inorg. Chem.* **39**, 4886 (2000).
8. S. G. Cho, Y. G. Cheun, and B. S. Park. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2967 (1997).
9. J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, "Chimie Inorganique". De Boeck & Larcier, Bruxelles, Belgique, 1996.